Tome 51 N° 2 Février 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR **Philippe A. GUYE**

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (V°)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

RÉUNION DE 1954
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1954 à une discussion sur le sujet suivant :

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

Elle aura lieu à Paris du 8 au 12 juin 1954.

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé avant le 15 janvier 1954 et les textes des mémoires remis avant le 15 mars 1954, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILLER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président .... M. A. DOGNON
Vice-Président .... M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général ..... M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint ..... M. A. SAINT MAXEN
Trésorier .... M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS
MM. J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

MM. G. ALLARD
J. CHEDIN
P. GIRARD
M. MAGAT
C. SADRON

MM. M. BONNEMAY
G. CHAMPETIER
J. FREJACQUE
M. LETORT
B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

DÉCOMPOSITION D'EAU PURE ET DE SOLUTIONS DE CORPS ORGANIQUES PAR IRRADIATION A LA PILE

I. Etude expérimentale.

par Maurice ROLIN

Service de Chimie physique
Commissariat à l'Energie atomique, Paris

Manuscrit reçu le 13-11-53

RÉSUMÉ

Les résultats d'analyse des gaz produits par l'irradiation à la pile de certaines solutions de corps organiques dégazés et de sel de Mohr en ampoules scellées et demi-pleines, ont été comparés à ceux obtenus à partir d'eau pure.

A dose constante, la formation d'oxygène à partir des solutions, est égale ou supérieure à celle trouvée pour l'eau pure, sauf dans le cas des solutions de sulfate ferreux. L'accroissement est particulièrement net avec les corps aliphatiques étudiés (alcools et acides simples, urée) ; il est peu sensible pour les composés aromatiques (benzène, phénol, acide benzoïque).

L'identification des gaz condensables dans N_2 liquide a été faite dans certains cas par la mesure de leur tension de sublimation. Elle a mis en évidence la décarboxylation des acides aliphatiques et aromatiques. L'urée donne CO_2, mais pas de CO.

Des irradiations faites sous bismuth ou cadmium ont montré une efficacité prépondérante du rayonnement γ dans l'oxydation de Fe^{2+}, au lieu que la décomposition de l'eau est provoquée surtout par les neutrons.

Enfin l'introduction d'oxygène supplémentaire dans les tubes de sulfate ferreux servant à la dosimétrie a permis d'éviter la brisure d'oxygène, même pour les plus fortes irradiations utilisées.

INTRODUCTION

Dans le but d'étudier si certains corps en solution seraient susceptibles d'atténuer la décomposition de l'eau sous l'action du rayonnement de la pile, et d'autre part, de voir l'influence d'impuretés, notamment organiques éventuellement présentes, nous avons entrepris les expériences d'orientation qui vont être décrites. Un choix nécessairement arbitraire a été fait, portant sur des corps peu compliqués tels que acides (formique, acétique, oxalique, benzoïque), alcools (méthylique, éthylique, glycol), phénol, benzène, urée.

I. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

A) Façonnage des ampoules d'irradiation.

Les ampoules d'irradiation sont confectionnées avec des tubes de verre de silice transparente de 8 mm de diamètre intérieur et de 1 mm de paroi. Des morceaux de tube ouverts aux deux bouts sont lavés, puis soudés à des rodages de silice et mis à séjourner dans le mélange sulfochromique. Ils sont, au moment de leur utilisation, lavés abondamment à l'eau distillée, puis avec des solutions de HCl, de KOH, à nouveau de HCl et enfin à l'eau distillée. Après séchage par pompage à l'abri des poussières, ils sont fermés à l'extrémité libre et étranglés (en vue du scellement) à la longueur voulue sans soufflage, puis longuement recuits au rouge. On y introduit 1 ml exactement de solution à l'aide d'une pipette, en prenant soin d'éviter le plus possible des contaminations par les poussières de l'air. Le rodage est alors raccordé sur la ligne à vide. La solution est dégazée par congélations et décongélations successives sous vide. Pour réduire les pertes de solution ou d'eau par évaporation, on ne pompe (robinet *a* de la figure 1 ouvert) que durant la congélation ; au contraire ce robinet est fermé durant la fusion. L'expérience a montré (cf. ci-dessous) que des graisses telles que la silicone distillaient et contaminaient l'eau durant les périodes de congélation ; nous avons donc graissé à l'apiézone les robinets et rodages. Le tube est scellé lorsqu'à la décongélation il n'apparaît plus de bulles gazeuses. Il a été vérifié, à l'aide de l'appareil de microanalyse déjà décrit [1] que dans ces conditions la quantité de gaz pouvant être extraite sous vide après ouverture de l'ampoule, sans irradiation, n'a jamais excédé 0,03 mm³ P.T.N. Elle est négligeable. Le volume libre dans le tube au-dessus de la solution est d'environ 2,5 cm³ et il est reproduit le plus exactement possible lors du façonnage et du scellement des ampoules.

B) **Purification de l'eau - Préparation des solutions.**

De l'eau déminéralisée par échange ionique est distillée dans un appareil entièrement en pyrex, à joints rodés non graissés, une première fois en présence de permanganate alcalin, puis une seconde fois en présence de bichromate acide, les fractions autres que le tiers médian étant chaque fois rejetées. L'eau dont on veut disposer est enfin soustraite de l'appareil en pyrex par siphonnage.

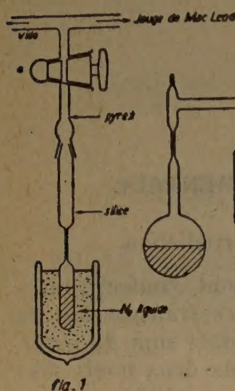


Fig. 1 — Dispositif de dégazage des tubes.

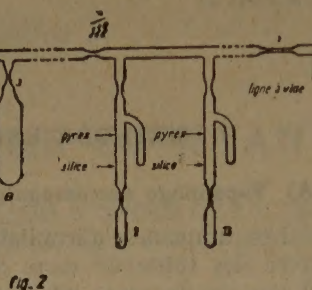


Fig. 2. — Distillation d'eau sous vide.

Dans certaines expériences sur l'eau pure, l'eau ainsi purifiée a été redistillée sous vide dans un appareil spécialement construit (fig. 2), muni de plusieurs pièges successifs (A, B,...) et auquel les tubes de silice (I, II, ...) étaient directement soudés par l'intermédiaire de raccords pyrex-silice. L'appareil, une fois assemblé, est nettoyé par la technique ci-dessus, et raccordé à la ligne à vide. De l'eau distillée comme il a été dit est introduite dans le ballon constituant le premier compartiment, et dégazée. L'appareil est séparé de la ligne à vide par scellement en 1 sous un vide de 10^{-6} mm de Hg, l'eau étant congelée. Aucun contact de la vapeur d'eau avec des vapeurs de graisse n'étant plus alors possible, l'eau est distillée à la température ordinaire dans les compartiments successifs, les fractions de tête et de queue étant écartées par scellement de leurs compartiments respectifs, (en 2, 3...). L'eau subit enfin une dernière distillation vers les tubes de silice ; ceux-ci sont remplis à un niveau marqué à l'avance et sont scellés.

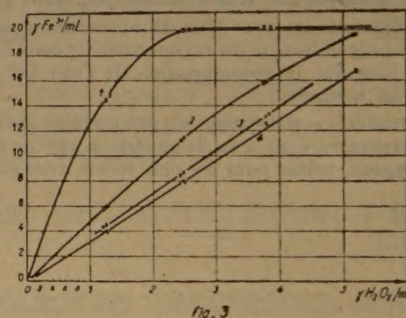
Les solutions de corps organiques sont obtenues à partir d'eau distillée comme il a été dit sous pression atmosphérique, et de produits purs pour analyse, à une concentration approximative de 1 % en poids. Les solutions de sel de Mohr en milieu 0,8 N SO_4H_2, ont une concentration de 2.10^{-2} moles/litre. Celles qui ne servent pas pour la dosimétrie, mais à la comparaison de la décomposition d'eau pure et de solutions d'ions Fe^{++}, sont dégazées selon la technique décrite.

Analyse de l'eau.

L'eau utilisée, purifiée dans les conditions ci-dessus, a toujours présenté une résistivité spérieure à 10^6 ohm/cm. Pour y déceler d'éventuelles impuretés organiques, nous avons appliqué une méthode inspirée des travaux de Medalia [2].

Celui-ci a montré que l'oxydation du sulfate ferreux en solution sulfurique, par l'eau oxygénée, est augmentée en présence de quantités même minimes de produits organiques, de rares espèces moléculaires (benzène par exemple) faisant seules exception. Si l'on porte en abscisses les quantités de H_2O_2 ajoutées, en ordonnées les quantités d'ions ferreux oxydées, la réaction stoechiométrique (1 H_2O_2 pour 2 Fe^{2+}) correspond à une droite que nous appellerons « droite d'oxydation idéale » (fig. 3, droite 4). Plus l'eau utilisée est impure (cf. légende, fig. 3), plus les courbes obtenues s'écartent de cette droite idéale. Les solutions de H_2O_2 sont toujours faites avec de l'eau dont la purification a été décrite plus haut.

Pour étudier une eau déterminée, on en place, dans chacun d'une série de ballons jaugés, un peu moins de 50 ml. On y ajoute 1 ml H_2SO_4 66° B, pour analyse, puis 1 ml d'une solution à 1.000 γ Fe^{+2}/ml en milieu 0,8 N H_2SO_4, enfin la quantité voulue de solution titrée de H_2O_2, et complète à



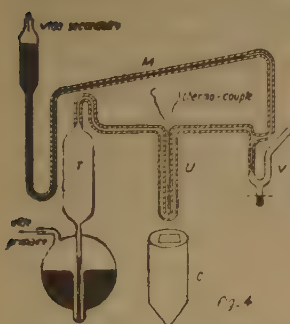
Repérage des impuretés organiques. La courbe (1) a été obtenue à partir d'une eau déminéralisée volontairement contaminée à l'aide d'un mélange de produits organiques très divers. La courbe (2) est relative à la même eau contaminée, mais diluée 50 fois avec de l'eau déminéralisée ; la courbe (3) à de l'eau déminéralisée (non contaminée), l'eau déminéralisée distillée dans un appareil étamé donnant la même courbe. L'eau purifiée comme il a été dit sous B donne une droite (4) qui se superpose à la droite d'oxydation idéale.

50 ml. On y dose Fe^{3+} par spectrophotométrie à 340 mμ (3), longueur d'onde à laquelle on sait que l'absorption due à Fe^{2+} est tout à fait négligeable. Nous avons vérifié que celle due à H_2O_2 l'est également dans le domaine des faibles concentrations utilisées ici. Des mesures faites successivement immédiatement après mélange ou après un temps d'attente donnent des taux d'oxydation identiques. De même l'ordre d'addition de H_2O_2 et $FeSO_4$ est indifférent.

C) Analyse des gaz.

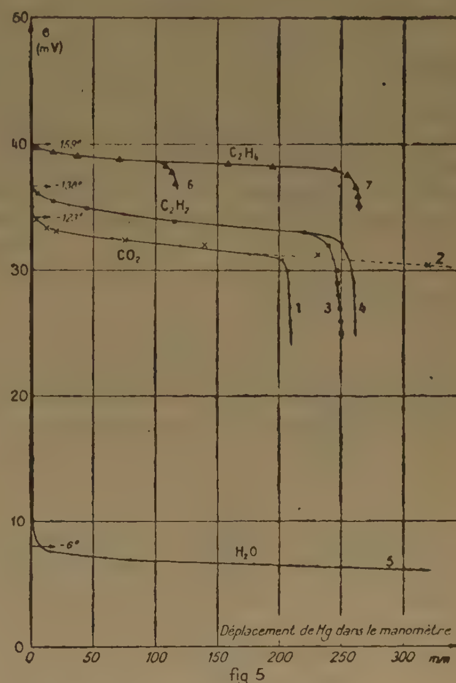
Après irradiation, le tube est introduit dans l'appareil de microanalyse (1). On mesure et analyse d'abord les gaz non condensables dans N_2 liquide. Ils ont toujours été constitués par H_2 et O_2 ; nous les nommerons par la suite « gaz permanents ». Il n'a jamais été trouvé ni N_2, ni CO, ni CH_4. En effet, après recombinaison sur Pt à chaud, le résidu éventuel a toujours diffusé en entier à travers Pd, montrant qu'il était constitué par H_2 pur à mieux que 1 % près. On a signalé que le verre de silice préalablement flambé ou chauffé à l'air libère O_2 et N_2 sous irradiation ; l'absence de quantités sensibles de ce dernier gaz montre que l'effet cité n'a pas perturbé nos expériences.

Dans certains cas (solutions de glycol éthylique, acides, urée...), outre le mélange $H_2 + O_2$, le gaz contient une quantité plus ou moins grande et souvent très importante de gaz condensable. L'étude de la composition qualitative de ces gaz a été réalisée chaque fois que leur volume P.T.N. dépassait 10 mm³, en appliquant une méthode d'évaporation fractionnée inspirée de celle de PODBIELNIAK (4). La portion γ de l'appareil de microanalyse (1 fig. 1) a été constituée par les éléments suivants (fig. 4) : une toepler T de 200 ml servant simplement de volume auxiliaire variable, un piège en U en tube de 1 mm de diamètre intérieur, et un manomètre différentiel M incliné de 3° en tube de 1 mm de diamètre intérieur, de longueur 60 cm.



Mesure des tensions de sublimation.

Une pression de 0,05 mm Hg est décelable. Les connexions de ces trois portions y compris la vanne à Hg V sont en tube de diamètre intérieur inférieur à 1 mm, de façon à réduire au minimum les volumes morts. Le piège en U plonge avec le minimum de jeu dans un cône d'aluminium C ; un thermocouple est glissé entre les deux branches du piège. En s'aidant des deux volumes variables constitués par la petite toepler T (fig. 4) et la grosse toepler auxiliaire (1 fig. 1), les gaz préalablement mesurés sont trappés dans le piège en U refroidi par l'azote liquide. La vanne à mercure V est fermée, le volume T réduit à zéro par élévation du mercure. Le piège en U se réchauffant très lentement jusqu'à la température ambiante, on trace un diagramme température-pression. La figure 5 donne quelques courbes obtenues avec des volumes connus de gaz purs.



Courbes de sublimation.

1 : 60 mm³ CO_2
2 : 300 mm³ CO_2
3 : 70 mm³ C_2H_2
4 : 75 mm³ C_2H_2
5 : H_2O
6 : 30 mm³ C_2H_4
7 : 70 mm³ C_2H_4

En ordonnées les températures en unités arbitraires (lecture du galvanomètre)

L'aldéhyde méthylique a été étudié par le même procédé. Mais dans quelques rares cas seulement une courbe d'évaporation similaire à celles de la figure 5 a été obtenue, la température résultant de l'extrapolation à $p = 0$ de la partie droite de la courbe de sublimation étant de l'ordre de — 35°. Dans de nombreux cas par contre les phénomènes observés ont été des plus confus. Nous pensons que la polymérisation de l'alédhyde pourrait n'être pas étrangère à cette variabilité.

D) Dosage de H_2O_2.

Il est fait spectrophotométriquement dans la phase liquide retenue en P_2 (1 fig. 3) par la méthode au sulfate de titane [5]. La limite de détection est de 0,5 γ/ml. Dans le cas de l'eau pure, la méthode au sel de MOHR (voir le dosage des impuretés organiques précédent) est avantageusement utilisée ; la limite de détection atteint alors 0,1 γ/ml.

E) Dosimétrie.

A l'irradiation, chaque tube (eau pure, solution organique, ou solution de sel de MOHR dégazée) est accompagné d'un moniteur de $FeSO_4$ contenant une forte quantité d'oxygène (cf. ci-dessous) autour duquel est enroulé le témoin au cobalt (cf. ci-dessous).

a) *Activation du cobalt.*

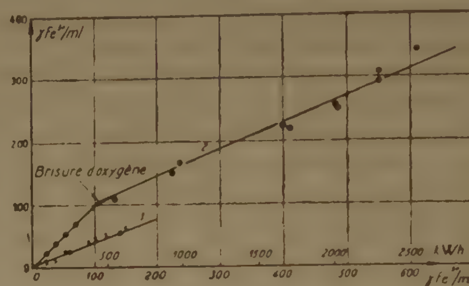
Une rondelle de papier filtre WHATMAN de diamètre égal au diamètre intérieur des coupelles de comptage (compteur cloche) est imprégnée à l'aide d'une burette à seringue de 0,100 ml d'une solution de sulfate de cobalt R.P. contenant 10 mg Co/ml, puis séchée sous une lampe à infrarouge. Elle est protégée et fixée sur le tube de sulfate ferreux par du ruban cellulosique collant. Après irradiation et décroissance durant douze jours des impuretés radioactives (surtout Cl et Fe), le comptage est effectué dans des conditions toujours maintenues identiques à elles-mêmes. Des irradiations dans des conditions aussi identiques que possible ont montré que cette technique donne des résultats reproductibles à 5 % près.

b) *Dosimétrie par le sel de Mohr.*

Le sel de MOHR est mis en solution 0,02 molaire en milieu H_2SO_4 0,8 N [6, 7]. L'eau utilisée a été purifiée comme ci-dessus. Nous avons vérifié que la vitesse d'oxydation sous rayonnement est la même que pour une solution 2.10^{-3} molaire, concentration utilisée par WRIGHT [8]. L'emploi d'une concentration relativement élevée était pour nous nécessaire ; en effet des doses relativement fortes étaient indispensables étant donné le faible rendement de décomposition de l'eau. Nous n'avons jamais observé dans des ampoules remplies à la manière habituelle (voir ci-dessous) et conservées plusieurs semaines sans irradiation des quantités d'ions Fe^{3+} supérieures à 1 γ/ml ; l'erreur due à l'oxydation propre du système est donc négligeable.

La bibliographie indique que dans les solutions aérées de Fe^{2+} le taux d'oxydation par dose unitaire a une valeur bien déterminée jusqu'à épuisement de l'oxygène dissous, et prend ensuite une valeur 2,6 fois plus faible [9]. C'est la « brisure d'oxygène ».

Sauf précautions particulières, les quantités d'oxygène dissoutes dans la solution et renfermées dans un tube même entièrement plein sont légèrement variables, ne serait-ce qu'en raison des variations de la pression atmosphérique et de celle de la solubilité en fonction de la température. Effectivement, nous avons constaté à l'aide de tubes en plexiglass presque entièrement pleins et bouchés qu'au-delà de la brisure d'oxygène (fig. 6) les quantités de Fe^{2+} oxydées n'étaient reproductibles qu'à 10 % près.



Oxydation de $FeSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ 0,02 M, H_2SO_4 0,8 N, à 13 cm du bord de la cuve.

1 : solutions ferreuses dégazées.

2 : irradiation en tubes de plexiglass à peu près complètement pleins et bouchés. En abscisses les oxydations observées en solutions sursaturées d'oxygène.

Il était donc intéressant d'introduire dans un tube scellé une quantité d'oxygène suffisante pour satisfaire à l'oxydation totale de Fe^{2+} présent sans phénomène de brisure. Ceci a été obtenu de la manière suivante : un tube de verre ordinaire fermé à un bout et étranglé en vue de son scellement, et dans lequel on a versé 1 ml de solution ferreuse, est plongé dans N_2 liquide. Par contraction du gaz, la solution est alors aspirée au fond du tube, et un mélange riche en oxygène s'y condense. On scelle rapidement avant son évaporation. Les tubes de silice se sont montrés inutilisables à cet effet ; en raison vraisemblablement des températures élevées nécessitées par le scellement, une très forte proportion du fer se trouvait oxydée dès avant irradiation. On devait cependant se demander si l'oxydation en tubes de verre n'était pas accrue par l'effet du rayonnement de ^{24}Na formé au cours des irradiations. Le calcul montre qu'il n'y a pas à attendre d'effet sensible. Des expériences préliminaires faites par M. BOUBY en irradiant simultanément des tubes de verre ordinaire et des tubes de silice scellés au bout de longs capillaires recourbés à angle droit (pour éviter l'oxydation lors du scellement) ne montrent pas de différence systématique.

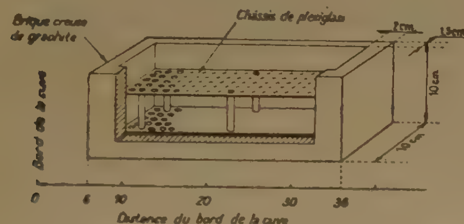
Les droites 1 et 4, figure 10, montrent la bonne proportionnalité entre les quantités de Fe^{2+} formées et les énergies dépensées dans la pile, pour une position d'irradiation bien déterminée, à 13 cm du bord de la cuve. On voit que la brisure d'oxygène est supprimée ; la reproductibilité moins bonne des points expérimentaux de la droite 6 tient à l'absence d'un dispositif maintenant les tubes en position fixe dans la boîte de cadmium.

Lors d'irradiations qui auraient provoqué une oxydation de plus de 80 % de Fe^{2+} présent dans le moniteur, celui-ci était renouvelé, et les doses indiquées par les moniteurs successifs ajoutées.

F) Conditions d'irradiation.

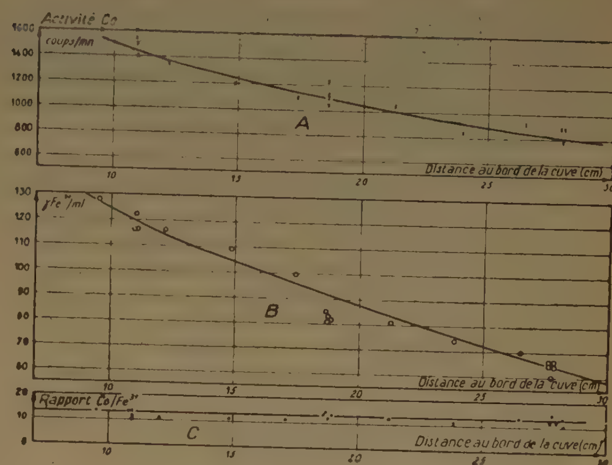
a) *Irradiations sous graphite.*

Les irradiations ont été effectuées dans le réflecteur de la pile de CHATILLON. Les tubes étaient maintenus en position verticale à l'aide d'un châssis de plexiglass (fig. 7) reposant à l'intérieur d'une brique parallélépipédique creuse de graphite ; la figure indique en outre les distances à partir du bord de la cuve. Le tube d'eau, de solution organique ou de solution ferreuse dégazée, était toujours accompagné d'un moniteur (solution ferreuse sursaturée en oxygène et papier au Co) placé à même distance de la cuve et dans le trou immédiatement voisin. Les irradiations, discontinues, n'étaient faites que durant les nuits et les week-ends.



Dispotitif d'irradiation sous graphite.

La puissance de la pile a été maintenue sensiblement constante et voisine de 3 kw. Dans les limites de la brique, le flux de neutrons varie d'une manière sensiblement linéaire avec la distance au bord de la cuve, entre $1{,}1.10^9$ et $0{,}6.10^9$ n cm^{-2} sec^{-1} kw^{-1}. Il en va de même pour les intensités γ ([12]) ; effectivement, le quotient activités de Co/Fe^{3+} est constant à 10 % près dans tout cet espace (fig. 8). On voit donc que la composition du rayonnement est suffisamment constante au cours des irradiations et indépendante de la position du tube.

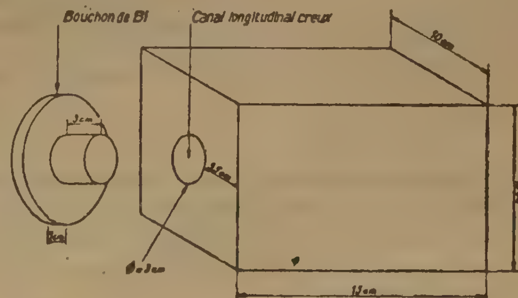


A : activation du cobalt
B : oxydation du sel de MOHR
C : rapport activité ^{60}Co à Fe^{3+} formé.

} en fonction de la distance au bord de la cuve et pour une même irradiation (450 Kwh).

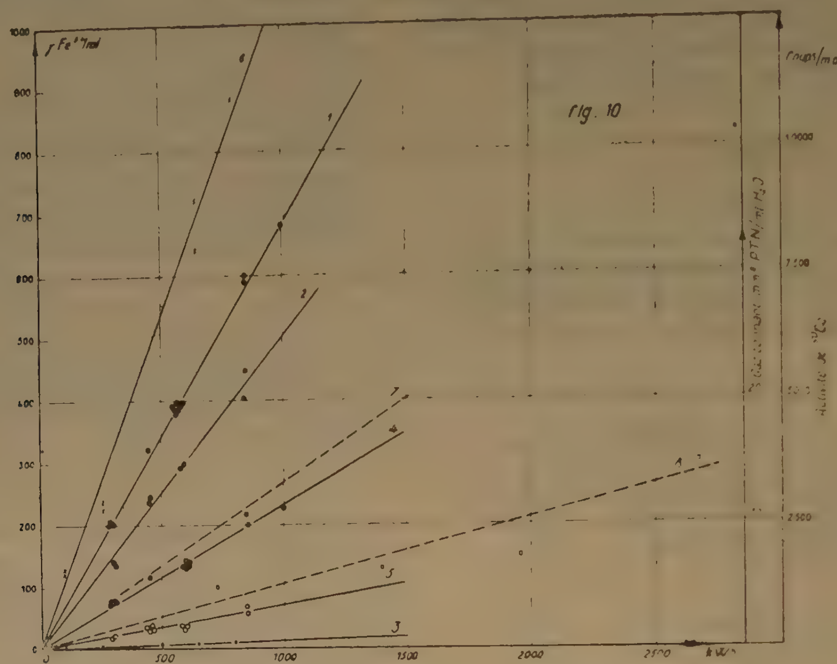
b) *Irradiations sous bismuth et cadmium.*

La brique de bismuth est représentée par la figure 9. Elle a été coulée à partir de métal très pur. Ses parois extérieures et intérieures ne comportent aucun revêtement qui aurait pu être le siège de réactions n, γ. Pour les γ de ^{60}Co l'intensité résiduelle mesurée à l'intérieur de la cavité est 20 % de l'intensité incidente, quelle que soit la direction du rayonnement parallèle ou perpendiculaire à la cavité de la brique. Le flux de neutrons mesuré par activation de Co est 80 % du flux incident (fig. 10, courbes 1 et 2).



Brique de bismuth.

La boîte de cadmium est un parallélépipède de 2 mm de paroi. Le flux de neutrons mesuré par l'activation du cobalt est réduit à 1 % de ce qu'il est sous graphite (fig. 10, courbe 3). L'intensité γ y est multipliée par 5 environ selon des calculs dont nous remercions M. Ertaud. Toutefois, aucun dispositif particulier ne maintenant les tubes en place à l'intérieur de la boîte, les résultats obtenus ont été quelque peu dispersés (fig. 10, droite 6).



Résultats obtenus à 13 cm du bord de la cuve.

1	activation du cobalt	sous graphite	en coups/mn.
2		» bismuth	
3		» cadmium	
4	oxydation des ions Fe^{2+} (solutions de dosimétrie)	» graphite	
5		» bismuth	
6		» cadmium	
7	décomposition de l'eau	» graphite (cf. fig. 13)	
8		» cadmium	

Ces irradiations de solutions ont été faites les tubes étant placés horizontaux. Leur milieu se trouvait à 13 cm du bord de la cuve. La comparaison avec les résultats obtenus sous graphite a donc été faite pour cette même distance.

II. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A) Eau pure.

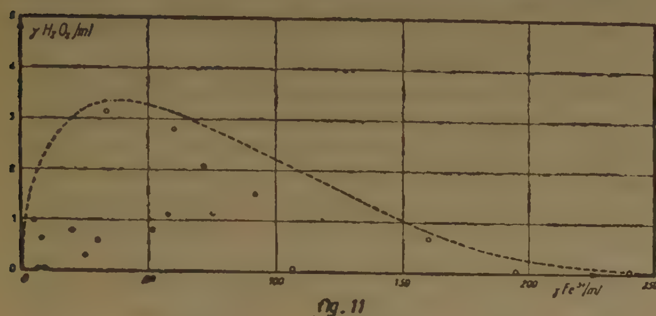
1°) H_2O_2.

Dans le cas d'irradiation d'eau pure à la pile, il se forme de l'eau oxygénée, mais, de même que les autres auteurs ([13] à [15]), nous n'en avons toujours observé que de très faibles quantités, les résultats obtenus étant, de plus, extrêmement irréproductibles. Cette irréproductibilité se manifeste quel que soit le soin apporté dans la purification de l'eau, le nettoyage des ampoules d'irradiation et leur nature (verre, silice, plexiglass). Elle a lieu avec de l'eau dégazée comme avec de l'eau saturée d'air. Il n'a jamais été observé plus de 4 γ/ml de H_2O_2. Les points obtenus sont tous à l'intérieur d'une courbe (fig. 11). Au bout de quelques nuits d'irradiation on ne trouve plus de H_2O_2.

La même irrégularité se retrouve avec les solutions, à cela près que les quantités trouvées sont encore beaucoup plus faibles, et la plupart du temps nulles. Dans les bilans en oxygène qui seront rapportés ci-dessous, il est tenu compte des quantités de H_2O_2 trouvées, mais dans presque tous les cas la correction est négligeable.

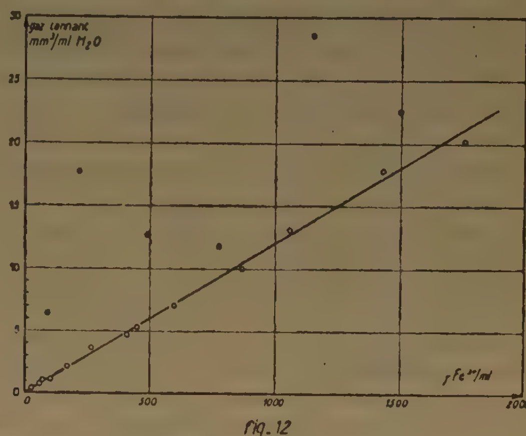
Nous avons de plus observé que des solutions neutres de H_2O_2 sont complètement décomposées par

irradiation à la pile, résultat très voisin de celui de P. Bonet-Maury et A. Deysine ([13]), qui trouvent un état d'équilibre de 0,5 γ/ml, après dix heures d'irradiation. Allen et Hochanadel ([15]) ont aussi observé que le pourcentage de H_2O_2 dans les produits oxygénés ($H_2O_2 + O_2$) diminue avec la dose pour tendre vers zéro. Mais nos conditions d'irradiation dans le réflecteur de la pile rendent difficile une comparaison quantitative avec ceux de ([15]) obtenus au centre d'une pile, donc avec un flux comportant une proportion plus importante de neutrons rapides.



Formation de H_2O_2 dans l'eau pure

un espace vide qu'en tubes presque entièrement pleins ; mais leur texte ne permet pas d'en deviner les causes.



Irradiations sous graphite.

○ : points obtenus à partir d'eau purifiée dégazée en présence d'apiézone ou distillée sous vide (fig. 2).

● : points obtenus à partir d'eau purifiée dégazée en présence de silicone.

2°) *Gaz tonnant.*

Le gaz permanent obtenu à partir d'eau pure est du gaz tonnant pur à la précision d'analyse (recombinaison complète à 1 % près sur platine). Dans les conditions de préparation des ampoules et de purification ci-dessus décrites, les quantités de gaz condensables (CO_2, carbures) accompagnant ce gaz tonnant, ont toujours été négligeables (quelques centièmes de mm³ P.T.N.). Les quantités de gaz tonnant observées sont très reproductibles, on obtient pour les irradiations sous graphite une droite en fonction de la dose exprimée par la quantité de Fe^{3+} formée dans le moniteur (fig. 12). Dans le domaine des doses utilisées, on n'est jamais arrivé à l'état stationnaire.

Les résultats sont de plus identiques avec les ampoules dégazées en présence d'apiézone et les ampoules préparées par distillation à l'abri des vapeurs de graisse (v. IB, page 36). Le dégazage en présence d'apiézone est donc très satisfaisant. Par contre, la décomposition de l'eau est fortement augmentée et une grande irréproductibilité se manifeste en utilisant la graisse silicone (fig. 12) montrant déjà l'influence que peuvent avoir les impuretés sur la décomposition de l'eau.

Dans leurs expériences de décomposition d'eau faites au centre de la pile d'Oak-Ridge, Allen et Hochanadel ([15]) ont observé une irréproductibilité extrêmement prononcée, tant en tubes présentant

B) Solutions de produits organiques.

Dans la plupart des cas (benzène, phénol, acide benzoïque, urée, acide oxalique, glycol) les gaz permanents ont, à la précision de l'analyse, la composition du gaz tonnant. Ils contiennent un faible excès d'hydrogène (environ 10 % du gaz tonnant), pour les alcools méthylique et éthylique et pour l'acide acétique ; mais cet excès devient important dans le cas de l'acide formique.

On voit (fig. 14) que les quantités d'oxygène formées à partir des solutions organiques sont égales ou supérieures à celles formées dans l'eau pure, à l'exception peu marquée de l'acide benzoïque pour les faibles irradiations.

La reproductibilité dans la formation de gaz devient en général d'autant moins bonne que l'exaltation par rapport à la décomposition de l'eau pure est plus grande.

Les concentrations des corps organiques dans les solutions, exprimées en molécules /ml, sont initialement les suivantes (l'eau contient $3,3.10^{22}$ molécules /ml : C_6H_6 : 6.10^{18} — C_6H_5OH : 6.10^{19} — $C_6H_5CO_2H$: $4,8.10^{18}$ $CO(NH_2)_2$: $1,0.10^{20}$ — CH_3OH : $1,5.10^{20}$ — C_2H_5OH : $1,0.10^{20}$ $(CH_2OH)_2$: $1,0.10^{20}$ — $HCOOH$: $0,8.10^{20}$ — $(COOH)_2$: 5.10^{19} — CH_3COOH : $0,8.10^{20}$.

D'après les quantités de CO_2 trouvées, à partir des solutions d'acides, au cours des plus longues

irradiations (voir ci-dessous), on calcule que les nombres de molécules décomposées ont été les suivants : $HCOOH$: 4.10[13] — $(COOH)_2$: 5,7.10[16] — CH_3COOH : 5.10[17] — C_6H_5COOH : 7,5.10[17].

Une faible partie seulement (de l'ordre de 0,1 à 10 %) du corps dissous a donc été utilisée. On peut admettre qu'il en va de même pour les autres solutés, bien qu'aucun dosage n'ait été fait des produits de réaction.

Dans le but de vérifier que la production d'hydrogène par effet direct sur le corps dissous est négligeable, nous avons irradié du glycol pur dégazé. On constate alors, outre la production d'une très grosse quantité de carbures divers, celle de gaz permanents contenant 90 % de H_2 (*). Le rendement en H_2 est 12 fois celui relatif à l'eau pure. Mais compte tenu de la concentration du glycol dans les solutions étudiées (1 %), l'addition des deux effets donnerait 1,12 fois la formation de H_2 dans l'eau pure. Or le rapport mesuré est 5, H_2 étant d'ailleurs accompagné d'une quantité moitié de O_2. Il s'agit donc bien d'un accroissement de la décomposition de l'eau en présence du glycol.

C) Solutions de sulfate ferreux.

1°) *Oxydation de Fe^{2+} en solutions aérées et dégazées.*

Des séries de deux tubes contenant l'un une solution pour dosimétrie aérée (cf. IE, page 38), l'autre une solution dégazée, étaient placés côte à côte, à même distance de la cuve, dans le dispositif d'irradiation sous graphite. Les quantités de Fe^{3+} formé et leurs quotients sont rassemblés dans le tableau I.

En portant sur un diagramme a en fonction de b, les points obtenus sont compatibles avec des droites, de pente variant de 2,40 (droite passant par l'origine) à 2,65 [droite passant par $a = 0$, $b = 3,5$ (**)]. Mais si l'on porte a/b en fonction de a, on obtient une droite passable (*) d'équation :

$$a/b = 2,0\ (\pm\ 0,1) + 3,4\ (\pm\ 0,2)\ 10^{-3}\ a \qquad (1)$$

Nous pouvons donc, de façon purement empirique, considérer a, dans notre domaine de mesure, comme une fonction homographique de b.

Bien que les expériences relatées au tableau I n'aient pas été accompagnées de dosimétrie au cobalt, la constance des conditions de marche de la pile à l'époque considérée permet d'exclure toute variation importante dans le rapport des intensités γ au flux de neutrons, à supposer que de telles variations puissent être tenues pour responsables du phénomène relaté et des fluctuations observées.

Pareille dépendance à l'égard de la dose, et une valeur initiale (pour a et b petits) de 2,0 sont en contradiction avec les résultats publiés (18 à 21) dont les valeurs s'échelonnent entre 2,55 et 2,86 (**), avec une moyenne de 2,66, indépendante de la dose. Mais la différence majeure entre ces expériences et les nôtres réside dans la nature du rayonnement mis en œuvre : électrons éjectés par des photons γ ou provenant de la radioactivité du tritium dans le cas de publications antérieures ; rayonnement global de la pile dans le nôtre.

Wright ([8]) cependant a étudié l'oxydation de solutions ferreuses dans une pile. Le rapport des pentes avant et après la brisure d'oxygène est de 1,7, plus faible que la valeur minimum découlant de l'équation (1). Mais il n'est pas certain que le dispositif utilisé ait empêché complètement tout renouvellement de l'oxygène dans la solution après son apparent épuisement ; une diffusion lente d'oxygène provoquerait un abaissement du rapport a/b. Cependant Wright ne constate aucune dépendance de a/b à

Tableau I

Quantité de Fe^{2+} oxydée, en solutions respectivement aérées et dégazées (γ/ml)

a) solution aérée, en verre ordinaire......	19,4	30,6	45,3	56,6	88,0	95,5	117	141	143
b) solution désaérée, en verre de silice ...	9,8	14,0	21,3	24,2	41,6	47,6	49,6	55,6	58,8
rapport a/b	1,98	2,19	2,12	2,33	2,11	2,00	2,35	2,53	2,43

(*) Les 10 % restants n'ont pas été analysés, mais il est clair que le rapport H_2/O_2 est de 9 au moins.

(**) Pareil tracé correspondrait à la présence de 0,56 mm³ PTN d'oxygène résiduel dont la consommation, en raison de 1 O_2 pour 4 Fe^{3+} formés en solution aérée ([5]), aurait entraîné la formation de 5,6 γ Fe^{3+}/ml avant désoxygénation complète. Or 0,56 mm³ d'oxygène correspondraient, en tenant compte des solubilités, à environ 1,7 mm³ d'air. Les résidus gazeux extraits des tubes dégazés selon la technique décrite plus haut et non irradiés ayant toujours été inférieurs à 0,03 mm³, il paraît exclu que les valeurs de b aient été faussées de ce fait.

(*) Les points $b = 41,6$ et $b = 47,6$, considérés comme aberrants, ont été négligés.

(**) On a négligé la valeur aberrante de 4,0 ([22]) attribuée ([23]) à des contaminations.

l'égard de la dose. Nous projetons de nouvelles expériences pour essayer d'élucider ces désaccords.

2°) *Formation de gaz et oxydation de Fe^{2+} dans les solutions dégazées* (*).

Les gaz provenant des solutions de Fe^{2+} dégazées sont constituées par H_2 (94 à 95 %) et O_2 (5 à 6 %) ; mais la quantité d'oxygène formée n'est qu'environ les trois quarts de celle donnée par l'eau pure dans les mêmes conditions (**). Les figures 13 et 14 montrent que les quantités de gaz libérées sont bien proportionnelles, avec une bonne reproductibilité, à la formation de Fe^{3+} dans les solutions de dosimétrie.

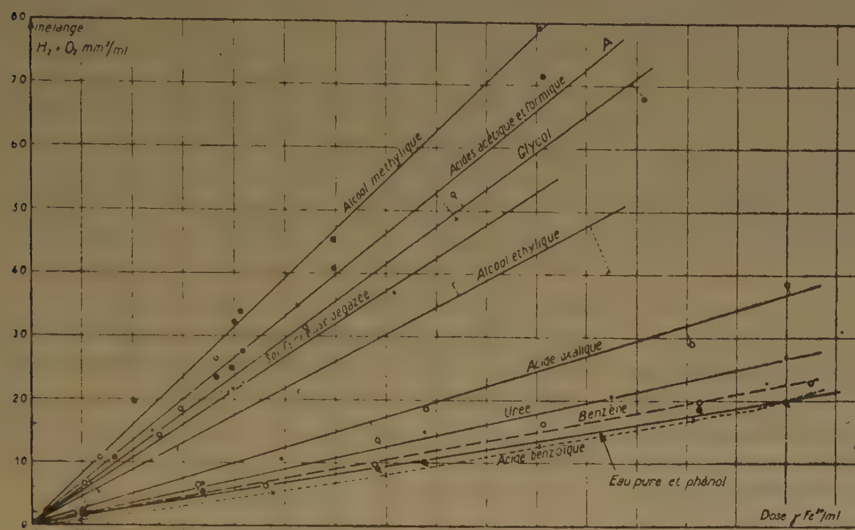


fig. 13

Formation de $H_2 + O_2$ dans l'eau pure et les solutions :
- ⊕ alcool méthylique.
- × acide formique.
- ● acide acétique.
- □ solutions Fe^{2+} dégazées.
- ○ glycol.
- (alcool éthylique.
- ɋ acide oxalique.
- ■ urée.
- ○ benzène.
- ¦ phénol.
- ┼ acide benzoïque.

Fe^{3+} n'a pu être dosé dans les tubes utilisés pour l'analyse de gaz ; en effet, l'ouverture du tube sous vide est accompagnée de projections de solution et de distillation. Faute d'avoir jusqu'ici poursuivi l'étude des solutions ferreuses dégazées jusqu'à des taux d'oxydation élevés, nous sommes conduits à comparer la formation de gaz aux quantités b de Fe^{3+} telles qu'on les calcule par la formule (1) utilisée pour des doses plus fortes que celles du tableau I (v. tableau II), à partir des valeurs a obtenues sur des solutions aérées irradiées simultanément (***).

(*) La méthode d'analyse de gaz mise en œuvre ne nous aurait pas permis de doser les gaz formés dans les solutions aérées utilisées pour la dosimétrie.

(**) Weiss, irradiant avec les rayons γ de ^{60}Co, n'a pas trouvé d'oxygène ([17]). Nous en trouvons constamment.

(***) Le rapport a/b atteint 3,2 pour la plus forte dose.

On voit que le rapport H_2/Fe^{3+} en solution dégazée reste très constant bien que les doses aient varié dans le rapport de 1 à 2,7 (*). (La constance du rapport O_2/Fe^{3+} en solution dégazée ne peut être considérée comme significative en raison de l'imprécision sur la mesure de quantités aussi petites.) Par contre le rapport H_2 en solution désaérée, Fe^{3+} en solution

Formation d'oxygène dans l'eau pure et les diverses solutions. (mêmes symboles que pour fig. 13).

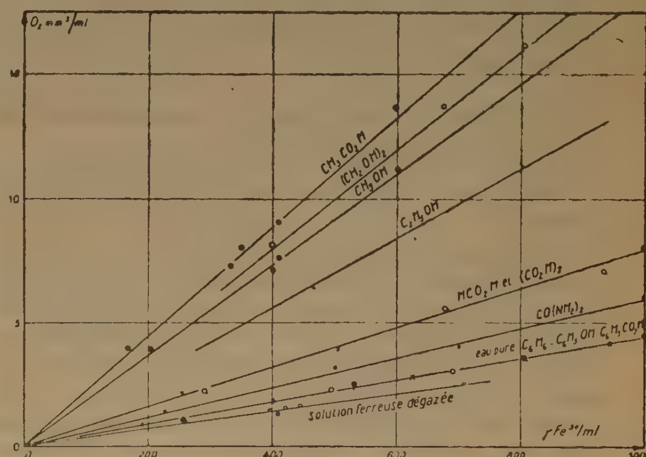


fig. 14

(*) Ce rapport (H_2/Fe^{3+}) n'est significatif qu'en première approximation ; il fait intervenir en effet tout l'hydrogène produit. Une partie de celui-ci provient de la solution acidulée, indépendamment du sel ferreux présent. D'après nos expériences préliminaires, la formation de gaz tonnant en solution sulfurique est peu différente de ce qu'elle est dans l'eau, et l'hydrogène ainsi formé est de l'ordre de 10 % de celui que nous trouvons en présence de sel ferreux. En admettant l'additivité simple des réactions, le rapport (H_2/Fe) associé à l'oxydation du sel ferreux est de 0,33, et non de 0,39. Rappelons que Weiss ([17]) trouve 0,5 pour des X de 200 kV ; des valeurs indiquées par Johnson ([24]) pour des X d'énergie maximum 2 MeV on tire 0,65, en supposant que le rapport a/b de l'oxydation de Fe^{2+} en solutions aérées et désaérées soit bien de 2,6.

TABLEAU II

Oxydation de Fe^{2+} et formation de gaz à partir de solutions ferreuses dégazées

H_2 (mm^3)	10,3	20,0	20,0	20,4	21,5	21,8
O_2 (mm^3)	0,6	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2
Fe^{3+} (γ/ml)* (b)	66	124	125	127	139	142
$\frac{H_2}{Fe^{3+}}$ $\left(\frac{mol}{ion\ g}\right)$	0,39	0,40	0,40	0,40	0,39	0,38
$\frac{O_2}{Fe^{3+}}$ $\left(\frac{mol}{ion\ g}\right)$	$0{,}02_0$	$0{,}02_0$	$0{,}02_0$	$0{,}02_0$	$0{,}02_0$	$0{,}02_0$
Dose (γ Fe^{3+} /ml)** (a)	166	366	380	395	417	452

(*) Par extrapolation de l'équation (1).
(**) Solutions de dosimétrie aérées.

aérée diminue d'un facteur 1,6 à mesure que la dose augmente.

Nous allons entreprendre de nouvelles séries de mesures pour recouper les résultats précédents, et pour examiner l'effet de doses plus faibles et plus fortes de rayonnement.

D) Gaz condensables.

1°) *Fraction non condensable à la température du mélange acétone-carboglace.*

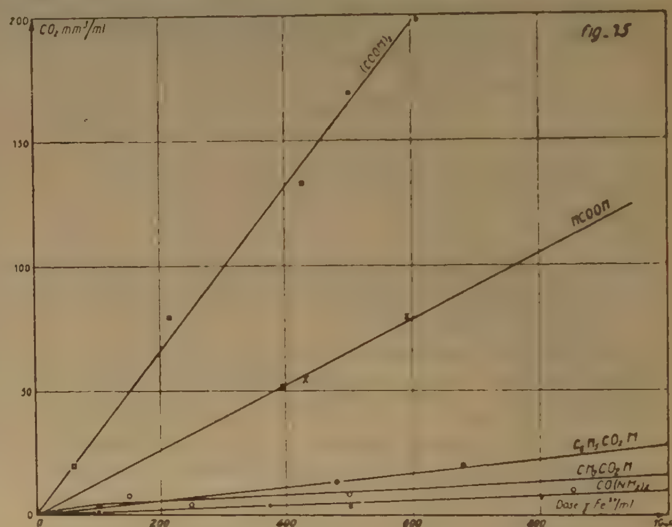
a) *Acides* (formique, oxalique, acétique, benzoïque).

Les quantités de gaz condensables sont proportionnelles pour une même solution aux quantités de mélange $H_2 + O_2$. La courbe d'évaporation est dans tous les cas identique à celle obtenue avec CO_2 pur (fig. 5). A doses égales les quantités obtenues (fig. 5) sont variables d'un acide à l'autre et sont considérables dans le cas des acides formique et surtout oxalique ; pour ce dernier, elles sont environ décuples des quantités de ($2\ H_2 + O_2$). Ces résultats montrent que la décomposition de l'acide oxalique ne s'effectue pas en $2\ CO_2 + H_2$; la présence éventuelle d'acide formique ou d'aldéhydes n'a pas été recherchée jusqu'ici.

Dans le cas de l'acide formique la quantité de CO_2 trouvée correspond sensiblement au double de l'excès de H_2 par rapport au gaz tonnant dans le mélange $H_2 + O_2$. Il est donc certain qu'il se forme des produits de réduction de l'acide formique. Mais la formation d'aldéhyde formique n'a pas encore été recherchée ici non plus.

b) *Urée.*

Le résultat est le même que pour les acides : le gaz obtenu est du CO_2 pur. Les quantités mesurées sont proportionnelles à la dose (fig. 15).

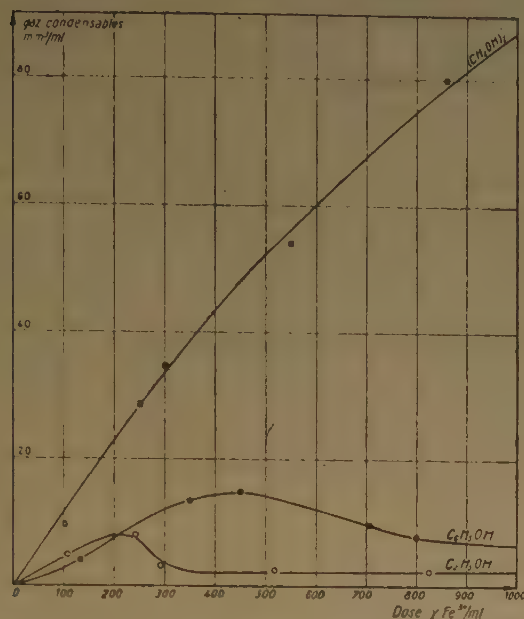


Production de CO_2 dans les solutions d'acides et d'urée.

c) *Alcools méthylique, éthylique, phénol, glycol éthylénique, benzène.*

Les quantités de gaz condensables obtenues ne sont plus proportionnelles à la dose (fig. 16). Dans le cas du phénol et de l'alcool éthylique, les courbes présentent un maximum et décroissent lorsque la dose continue à croître. L'examen des courbes température-pression montre que les gaz ne contiennent pas de CO_2. Dans le cas des solutions de glycol, on obtient une courbe assez compliquée qui n'a pu être analysée. Toutefois la pression commence à

croître à la température caractéristique de l'acétylène, rendant sa présence probable. Les quantités de gaz condensables obtenues à partir de solutions d'alcool méthylique et de benzène sont négligeables.



Production de gaz condensable dans N_2 liquide, à partir de solutions d'alcools.

2°) *Fraction condensable à la température du mélange acétone-carboglace.*

Les courbes d'évaporation sont toujours très simples, se réduisant presque toujours à celle de la vapeur d'eau. Dans quelques cas seulement (acide oxalique, benzoïque, formique) une discontinuité se produit à — 35°, qui, en raison de ce qui a été dit (IC, p. 37) est insuffisante pour caractériser à coup sûr l'aldéhyde formique.

E) Précipitations.

L'irradiation trouble les solutions de composés aromatiques (benzène, phénol, acide benzoïque). Une irradiation de trois heures à 1 000 kw dans la pile de Saclay a donné un précipité assez abondant. Des phénomènes similaires ont déjà été constatés [16] et des produits de polymérisation des noyaux (diphényle) ont été identifiés. Dans les solutions de glycol éthylénique la présence d'aldéhydes a pu être décelée à l'aide d'acide chromotropique.

F) Dosimétrie et irradiation d'eau pure sous cadmium et sous bismuth.

Nous avons fait varier systématiquement le rapport entre γ et neutrons en effectuant les irradiations sous bismuth ou sous cadmium (voir ci-dessus). Soit R le quotient du nombre de désintégrations de ^{60}Co comptées par minute par le nombre de γ de Fe^{3+}/ml dans la solution irradiée simultanément ; sous graphite, cadmium et bismuth, nous avons trouvé pour R les valeurs suivantes :

$$R_{Gr} = 33 \qquad R_{Cd} = 0{,}10 \qquad R_{Bi} = 70$$

Sur la figure 10 sont représentées en fonction de la dose exprimée en kwh déduite des instruments de contrôle de la pile, les droites d'activation du cobalt et d'oxydation des ions Fe^{3+}.

α) *Sous bismuth.*

L'activation du cobalt, donc le flux de neutrons, est assez peu diminuée, par rapport à l'irradiation sous graphite (*). L'oxydation du sel de Mohr, en solution aérée, est par contre réduite à 30 % de ce qu'elle est sous graphite (*). Le rayonnement γ étant atténué par l'interposition de Bi, on peut dire qualitativement que c'est principalement la composante γ du rayonnement qui produit l'oxydation de Fe^{2+}.

L'étude de la décomposition de l'eau n'a pas été faite.

β) *Sous cadmium.*

Le flux de neutrons d'énergie inférieure à environ 0,5 eV est pratiquement arrêté par le cadmium ; l'activation du cobalt a été réduite à 0,8 % de ce qu'elle est sous graphite (*). Par contre le flux γ est notablement augmenté par la réaction de capture dans le cadmium.

On constate, d'accord avec les résultats indiqués pour l'irradiation sous Bi, une forte augmentation (de 4, 5 fois) de l'oxydation de Fe^{2+} en solution aérée par rapport à ce qu'elle est sous graphite (*), en bon accord avec le facteur 5 calculé pour l'intensification des γ, surtout si l'on tient compte que la part d'oxydation due aux neutrons est pratiquement inchangée.

Par contre, la décomposition de l'eau pure, mesurée par la formation de gaz tonnant, est diminuée d'un facteur 2,5. Il est donc visible que l'oxydation de Fe^{2+} est principalement due à l'action des γ, au lieu que la décomposition de l'eau est surtout provoquée par l'action des neutrons.

(*) Les comparaisons étant faites pour des positions identiques dans le réflecteur de la pile.

La formation de gaz dans les solutions ferreuses irradiées sous cadmium ou sous bismuth n'a pas encore été étudiée.

Je remercie MM. Amphlett (A.E.R.E.), Gueron, Hering et Sutton (C.E.A.), de la discussion des résultats exposés ici, et Mlle Margotteau de l'aide dévouée qu'elle m'a apportée dans l'exécution des tâches matérielles.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Rolin M. — *J. Chim. phys. Fr.*, 1953, **50**, (6), 357.
(2) Medalia A. I. — *Anal. Chem. U.S.A.*, 1951, **23** (9), 1318.
(3) Hardwick T. J. — *Can. J. Chem.*, 1952, **30**, 17.
(4) Podbielniack W. J. — *Analyt. Chem.*, 1933, **5**, **119**.
(5) Bonet-Maury P. — *C. R. Ac. Sci. Fr.*, 1944, **218**, 117.
(6) Miller N., Wilkinson J. — *Disc. Farad. Soc.*, 1952, **12**, 50.
(7) Weiss J. — *Nucleonics*, juillet 1952, 28.
(8) Wright J. — *Disc. Farad. Soc.*, 1952, **12**, 60.
(9) Hart E. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4, 1891.
(10) Beaugé R., Ertaud A. — *J. Phys. et Radium*, 1951, **12**, 580.
(11) Ertaud A., Beaugé R. — *J. Phys. et Radium*, 1952, **13**, 2, suppl. 10 A.
(12) Ertaud A., Beaugé R. — Communication privée.
(13) Bonet-Maury P., Deysine A. — *C. R.*, 1951, **232**, **1101**.
(14) Puchéault J., Lefort M., Haissinsky M. — *J. Chim. Phys. Fr.*, 1952, **49**, 5, 286 et 294.
(15) Allen A. O., Hochanadel C. J., Ghormley J. A., Davis T. W. — *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 575.
(16) Stein G. — *Disc. Farad. Soc.*, 1952, **12**, 227.
(17) Weiss J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **211 A**, 375.
(18) Fricke H., Hart E. J. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 60.
(19) Shishacow N. A. — *Phil. Mag.*, 1932, **14**, 198.
(20) Miller N. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 79.
(21) Hart E. J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4, 1891.
(22) Krenz F. H., Dewhurst H. A. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1337.
(23) Amphlett C. B. — *Disc. Farad. Soc.*, 1952, **12**, p. 144, al. 3.
(24) Johnson E. R. — Déclassé B N.L.-1209.

SUR LA NATURE DES PRODUITS PRIMAIRES DE RADIOLYSE DE L'EAU

par Mlle Florence FIQUET et Mme Annette BERNAS
(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris)

Manuscrit reçu le 16-11-53

SOMMAIRE

Deux mécanismes ont été proposés jusqu'ici pour la radiolyse primaire de l'eau : $H_2O \rightarrow H + OH$ (1) et $2\ H_2O \rightarrow H_2 + 2\ OH$ (2).

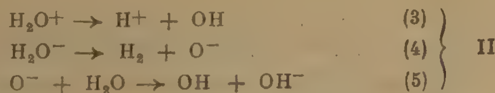
Si les atomes H sont produits dans l'acte primaire suivant (1), ils peuvent amorcer une polymérisation et être décelés par une analyse spectroscopique dans l'infra-rouge. Nos expériences, où la polymérisation a été conduite dans l'eau lourde, ne mettent pas en évidence d'atome D, contrairement à ce qu'on avait pensé. La justesse du schéma (1) n'est donc pas prouvée par des expériences directes.

Les radiochimistes ont généralement admis à la suite de Weiss [1] que la production d'ions H_2O^+ et H_2O^- conduisait à la formation, en nombre égal, de radicaux libres H et OH suivant le schéma :



$$\left.\begin{array}{lr} H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH & (1) \\ e^- + H_2O \rightarrow H_2O^- \rightarrow H + OH^- & (2) \end{array}\right\} \text{I}$$

Cette formation symétrique de H et OH rendait compte qualitativement de l'action oxydo-réductrice de l'eau irradiée, mais expliquait mal certaines expériences récentes. En particulier, Haïssinsky et Lefort [2] avaient observé que les oxydations étaient beaucoup plus fréquentes que les réductions et avaient d'autre part, mesuré des rendements anormalement élevés en H_2. Ces faits ont alors suggéré à Haïssinsky et Magat un autre mécanisme possible de radiolyse de l'eau :



$$\left.\begin{array}{lr} H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH & (3) \\ H_2O^- \rightarrow H_2 + O^- & (4) \\ O^- + H_2O \rightarrow OH + OH^- & (5) \end{array}\right\} \text{II}$$

où les atomes H ne seraient pas produits directement, mais par la réaction secondaire :



$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H^- \qquad (6)$$

Le but du travail a été de rechercher si les deux mécanismes intervenaient concurremment et, dans l'affirmative, de déterminer la participation de chacun à l'effet global observé.

I. MÉTHODE UTILISÉE

Les réactions de polymérisation peuvent permettre, du moins en principe, de résoudre le problème. En effet si les atomes H sont formés par la réaction primaire I ils sont susceptibles d'amorcer la polymérisation d'un composé vinylique par exemple, donc de se retrouver dans la chaîne de polymère. Des liaisons CH autres que celle qui nous intéresse existent dans la chaîne, mais si on conduit l'expérience de radiolyse dans l'eau lourde, en formant des atomes D, on peut espérer mettre en évidence par spectroscopie infrarouge la bande caractéristique de la vibration C-D.

Dainton [4], en irradiant de l'acrylonitrile dans de l'eau ordinaire, a pu déceler la présence de OH dans la chaîne de polymère, apportant ainsi pour la première fois une preuve directe que OH est bien un des produits de la radiolyse de l'eau et que ce radical libre est capable d'amorcer une polymérisation. En irradiant de l'acrylonitrile dans de l'eau lourde [5], il a obtenu des résultats qui semblaient indiquer une participation des atomes à l'amorçage et confirmaient donc le schéma I.

Nous avons repris le travail sur l'acrylonitrile et étendu les expériences à deux autres monomères : le méthacrylonitrile et le méthacrylate de méthyle. La méthode d'identification des radicaux primaires n'est applicable que si le pourcentage de ces radicaux fixés sur le polymère n'est pas trop faible par rapport au nombre total de chaînons de la macromolécule, c'est-à-dire si le polymère obtenu est à chaîne assez courte. Les conditions d'obtention de chaînes aussi courtes que possible peuvent se déduire immédiatement du schéma cinétique de la réaction. Dans le cas de l'acrylonitrile où le milieu réactionnel n'est pas homogène, le schéma cinétique n'est pas connu. Cependant, on peut dire *à priori*, sans connaître le détail du schéma, que les conditions les plus favorables seront :

rayonnement de forte intensité ;
faible concentration en monomère.

Cette concentration doit cependant être suffisante pour fournir en un temps d'irradiation raisonnable la quantité de polymère nécessaire à la préparation d'un film d'épaisseur suffisante.

II. CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

Purification des produits. — L'eau H_2O était de l'eau tridistillée. L'eau lourde D_2O, fournie par le Commissariat à l'Energie Atomique avait un titre supérieur à 99,75 %.

L'acrylonitrile de l'IG Farben, a été séché sur sulfate de sodium anhydre, puis distillé deux fois à la pression atmosphérique juste avant le remplissage des ampoules (E = 77°8 — 78°).

Le méthacrylonitrile (E = 91°) et le méthacrylate de méthyle commercial (E = 100,5 - 101) ont été distillés deux fois à la pression atmosphérique.

La diméthylformamide (Du Pont de Nemours) a été distillée une fois à la pression atmosphérique (E = 151°).

L'acétone commerciale était distillée et séchée avant usage sur du sulfate de sodium anhydre.

Remplissage sous vide et ampoule. — Les solutions ont été distillées sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure dans l'appareil utilisé au laboratoire, pour toutes les expériences de polymérisation et déjà décrit (6).

L'ampoule d'irradiation était constituée par une cuve plate en pyrex de 1,5 cm d'épaisseur et 5 cm de diamètre, fermée par une fenêtre en aluminium de 5/100 à 19/100 mm suivant les caractéristiques du rayonnement utilisé. La feuille d'aluminium était fixée à la piscéine dans une couronne circulaire où elle était pressée entre deux pièces de laiton s'emboîtant l'une dans l'autre. La couronne inférieure a été munie d'un réticule de manière à diminuer la portée de la fenêtre et scellée à l'ampoule avec de la piscéine (fig. 1).

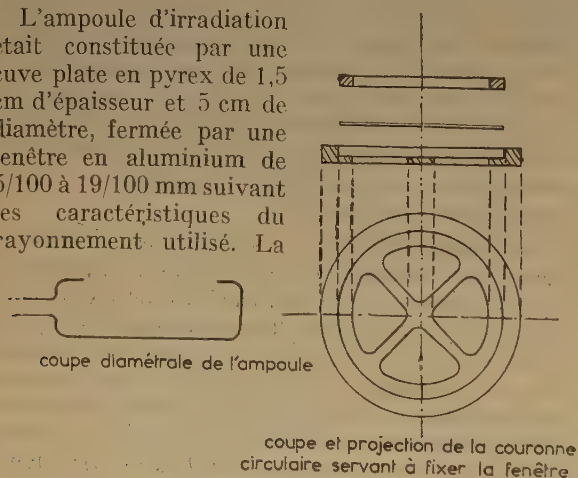


Fig. 1.

Conditions d'irradiations et mesures des doses. — Les irradiations ont été effectuées par M. Morenne dans le laboratoire de M. Latarjet, que nous tenons à remercier ici bien vivement.

Nous avons utilisé successivement : un tube Holweck à anticathode de molybdène (λ effective $\simeq$ 0,9 Å) et un tube Machlett scellé à anticathode de tungstène.

Les énergies absorbées par les solutions ont été mesurées suivant la méthode préconisée par Miller (7) par oxydation de sulfate ferreux en solution 0,8 N SO_4H_2. Le rendement G en ions ferriques a été pris égal à 20,8 bien que, peut-être, cette valeur soit sensiblement réduite dans le cas de rayons X mous (8).

Les résultats, dans les conditions expérimentales, ont été les suivants :

Tube Holweck : $I_{\text{moyenne absorbée}}$ = 9,3 . 10^{16} eV/min/cm³
soit : 2,9 . 10^{15} paires d'ions/min/cm³
Tube Machlett : $I_{\text{moyenne absorbée}}$ = 2,5 . 10^{17} eV/min/cm³
soit : 7,8. 10^{15} paires d'ions/min/cm³

Préparation des films de polymères. — Le polyacrylonitrile (PAN), insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, a été dissous dans la diméthylformamide. Quelques gouttes de solution ont été déposées sur une plaque de sel gemme et, par évaporation sous vide pendant quelques jours, on obtenait un film homogène et transparent de quelques dixièmes de mm d'épaisseur.

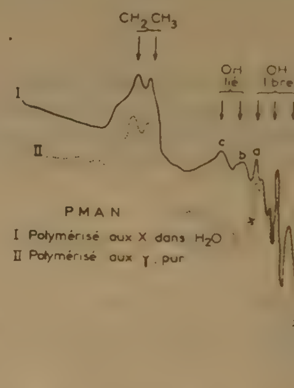


Fig. 2 — Le spectre de la cellule à vide n'est pas reproduit entièrement. Il est superposé au spectre II dans l'intervalle des deux croix.

Les films de polyméthacrylonitrile (PMAN) et de polyméthacrylate de méthyle (PMM) étaient préparés sans difficulté par séchage sous vide d'une solution de polymère dans l'acétone.

Spectrographes. — Le spectrographe infrarouge utilisé était un PERKIN-ELMER à simple faisceau, à prisme de sel gemme, permettant l'étude du domaine compris entre 2 et 15 μ. Cet appareil permettait difficilement d'opérer en atmosphère sèche, aussi la région des bandes OH a-t-elle été analysée avec un spectrographe BECKMAN et les spectres comparés point par point au spectre de la cellule à vide (*).

Résumé des expériences effectuées.

1) Acrylonitrile ($CH_2 = CH - C \equiv N$) dans H_2O et D_2O :

Concentration : 0,12 M
irradiation : Tube Holweck 37,5 KV — 30 mA
$I_{absorbée\ moyenne} = 2{,}9.10^{15}$ p.i./min/cm³
coloration des solutions de polymère : jaune.

2) *a)* Méthacrylonitrile ($CH_2 = C - C \equiv N$) dans H_2O et D_2O : CH^3 :

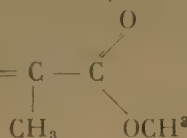


CH_3

concentration : 0,14 M
irradiation : Tube Machlett 37,5 KV — 30 mA
$I_{absorbée\ moyenne} = 7{,}8.10^{15}$ p.i./min/cm³

b) Méthacrylonitrile pur polymérisé aux γ :

3) Méthacrylate de méthyle ($CH_2 = C - C$ ... O ... dans H_2O et D_2O : CH_3 OCH^3



concentration : 0,056 M
irradiation : Tube Machlett 37,5 KV — 30 mA
$I_{absorbée\ moyenne} = 7{,}8.10^{15}$ p.i./min/cm³

Longueur d'onde des bandes examinées :

OH libre	2,7 μ	3.680 cm⁻¹
OH de l'eau	2,75	3.650
OH lié	3	3.350
OD libre	3,7	2.720
OD lié	4	2.500
DC	4,6	2.200

III. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1) Etude des spectres dans la région OH.

Le polyméthacrylonitrile a été choisi pour cette étude, de préférence au polyacrylonitrile, car la diméthylformamide présente dans la même région une bande de forte absorption que même un séchage prolongé sous vide élimine difficilement.

Le spectre obtenu est représenté sur le graphique 2.

Le spectre de la cellule à vide n'y est pas représenté car il se superpose exactement dans la région OH libre au spectre II du polyméthacrylonitrile polymérisé en masse aux γ.

Le spectre I correspond au polyméthacrylonitrile polymérisé aux rayons X en solution dans l'eau. On peut y constater, par rapport au spectre II, le renforcement très marqué d'une bande OH libre et la présence de deux nouvelles bandes OH lié. Au début du séchage du film, ces bandes sont dissimulées dans une bande diffuse très importante qui s'amoindrit et se divise au cours du séchage. Le spectre présenté est obtenu après un séchage prolongé et les bandes paraissent y avoir atteint leur intensité limite.

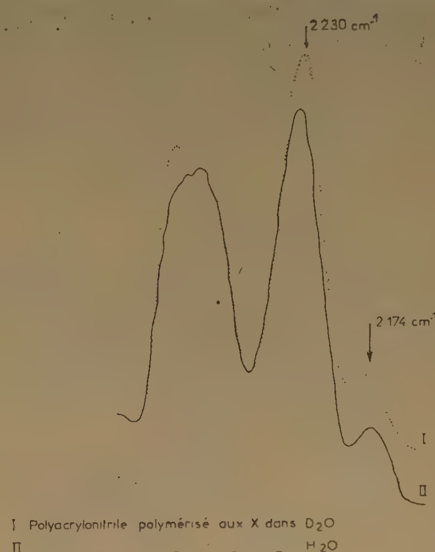


Fig. 3.

La région correspondant à la fréquence OD a également été examinée. Aucune bande n'a été observée. DAINTON et COLLINSON ([5]) avaient déjà constaté cette absence qu'ils attribuent à un échange rapide du deutérium de OD avec des atomes d'hydrogène mobiles des solvants ou de la vapeur d'eau atmosphérique.

2) Etude de spectres dans la région CD.

L'examen des spectres 3, 4, 5 permet de voir que :

— Le spectre du polyacrylonitrile préparé dans H_2O aussi bien que dans D_2O présente une bande faible à 2 174 cm⁻¹.

(*) Cette analyse a été effectuée par MM. BARCHEWITZ et HENRI à qui nous exprimons toute notre reconnaissance.

— Le polyméthacrylonitrile préparé dans H_2O aussi bien que dans D_2O donne lieu à une bande faible à 2 160 cm^{-1}.

— Le polyméthacrylate de méthyle préparé dans H_2O ou dans D_2O ne donne naissance à aucune bande nette dans cette région.

On peut immédiatement conclure de ces observations que la bande à 2 174 cm^{-1} que comporte le spectre du polyacrylonitrile ne peut pas être attribuée — au moins dans la totalité — à la liaison C-D.

De plus une bande à la même fréquence apparaît dans un spectre de PAN obtenu en laboratoire par M. LANDLER, la polymérisation ayant été initiée par $NaNH_2$ dans l'ammoniac liquide.

Rappelons tout d'abord que COLLINSON et DAINTON (5), dans leur étude sur le polyacrylonitrile, avaient utilisé les conditions expérimentales suivantes :



Fig. 4.

solution : 0,066 M d'acrylonitrile dans l'eau ; intensité moyenne : 1,13. 10^{15} p.i./min/cm^3 (pour des RX de 220 KV).

33,4 . 10^{15} p.i./min/cm^3 (pour des RX de 50 KV) ; les polymères obtenus à ces deux intensités avaient donné lieu à 2.200 cm^{-1}, à une absorption notablement plus prononcée quand la polymérisation était conduite dans l'eau lourde.

Les auteurs avaient immédiatement conclu que la vibration CD était responsable de la bande observée.

Cependant l'examen de nos spectres montre que même si une bande CD est présente aux environs de 2.200 cm^{-1}, elle n'est pas seule à apparaître à cette fréquence. Dès lors, pour prouver l'existence d'une liaison C-D, il faut montrer que la bande d'absorption à 2.200 cm^{-} est relativement plus intense quand la polymérisation est conduite dans l'eau lourde et non dans l'eau ordinaire, l'intensité de la bande

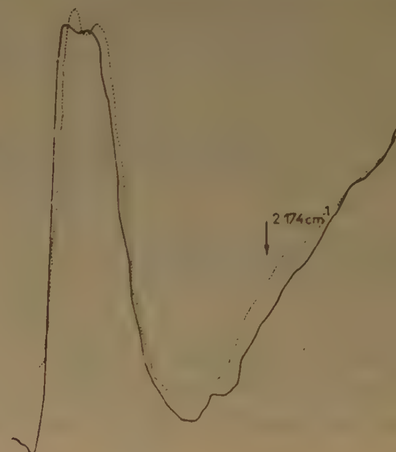


Fig. 5.

CN pouvant servir d'étalon. Or, cette comparaison est rendue difficile par le fait que le rapport apparent des densités d'absorption dépend dans une large mesure de l'épaisseur du film. Cette difficulté est illustrée par les spectres mêmes reproduits par COLLINSON et DAINTON. La courbe ii A correspond à un polymère dont les chaînes sont sensiblement plus courtes que celles du polymère i A. Cependant, en appliquant la loi de BEER, on ne trouve pas pour ce spectre ii A d'augmentation corrélative du rapport CD/CN.

3) Origines possibles d'une bande, autre que CD, à 2.174 cm^{-1}.

On peut envisager diverses interprétations de cette bande, aucune d'entré elles n'étant d'ailleurs entièrement satisfaisante.

a) *Harmonique 2 de CH_2 rocking.* — Cette explication s'appuie sur le fait que l'acrylonitrile monomère présente une bande faible à 2.174 cm^{-1}. HALMERSON, STAMM et WHALEN (9) l'ont attribuée à l'harmonique 2 de CH_2 rocking, le fondamental étant à 1 094 cm^{-1}. L'examen comparatif de spectres du monomère et du polymère a été effectué. Le monomère fournit une bande large à 1.094 cm^{-1}

parmi plusieurs autres et dans le cas des polymères, cette bande subsiste seule et très intense.

Malheureusement cette attribution à un CH_2 rocking de la bande considérée n'explique pas l'absence de cette bande dans des polyacrylonitriles préparés par irradiation aux γ dans divers solvants au cours d'autres expériences.

b) *Bande C = N conjugué.* — Cette explication est suggérée par la comparaison du polyacrylonitrile et du polypropionitrile qui présente une bande intense dans la région 2.174 cm^{-1}, bande C = N conjugué (graphique 5). Le propionitrile $CH_3-CH_2-C\equiv N$ a été polymérisé par M. LANDLER sous l'action du sodium. En effet les nitriles du type $R-CH_2-C\equiv N$

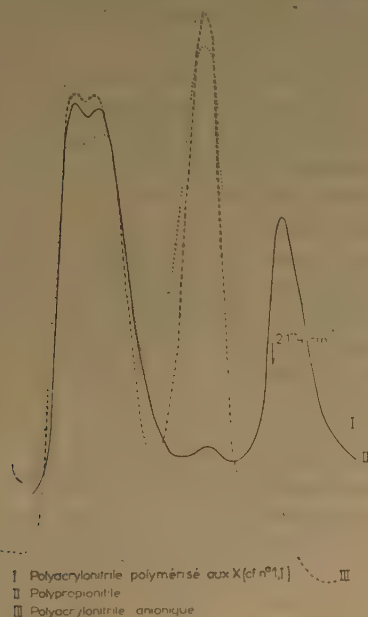


Fig. 6.

ont la propriété générale de se polymériser sous l'action du sodium, des alcoolates alcalins, des organozinciques et magnésiens, pour former des dimères et trimères dont la structure comporte des liaisons C = N conjugué [voir p. ex. G. A. REYNOLDS et al. [10]]; cette polymérisation qui s'effectue sur la triple liaison nitrile est essentiellement différente de la polymérisation de l'acrylonitrile qui s'effectue sur la double liaison C = C. Il est possible cependant que, dans certaines conditions, l'acrylonitrile forme pendant sa polymérisation des traces de dimère $CH_2 = CH-C-C-C\equiv N$.



NH CH_2

Il serait possible, d'un autre côté, que des liaisons C = N conjugué apparaissent dans le polymère par un mécanisme tout à fait différent, envisagé par HOUTZ [11] pour le polyacrylonitrile. Ce mécanisme consiste en une cyclisation en bout de chaîne.

Malheureusement ces deux mécanismes nécessitent un hydrogène en α de la triple liaison, il n'est donc pas possible de les envisager pour le méthacrylonitrile $CH_2=C-C\equiv N$.



CH_3

Nous avions pensé que la bande d'absorption à 2.174 cm^{-1} pouvait n'être pas indépendante de la coloration jaune présentée par les solutions de polyacrylonitrile, dans la diméthylformamide. HOUTZ [11] a étudié cette coloration qu'il fait apparaître dans des solutions incolores par addition d'alcali. Il a montré qu'elle s'accompagne d'un abaissement considérable de la masse moléculaire du polymère ainsi traité. Ce changement de structure pourrait être lié à l'apparition d'une bande à 2 174 cm^{-1}, mais l'examen IR a montré qu'aucune bande n'apparaît dans un polymère prépare par irradiation du monomère pur (solution incolore dans la diméthylformamide) et traité ensuite par une goutte de soude (solution orange vif).

CONCLUSION

La bande à 2.174 cm_ pourrait être attribuée soit à l'harmonique 2 de CH rocking, soit à des liaisons C = N conjugué apparaissant après formation de dimère ou cyclisation partielle. Cependant aucune de ces deux hypothèses n'explique complètement les faits observés.

Il n'est pas possible pour l'instant de savoir si les résultats négatifs en ce qui concerne la détection d'atomes D dans la chaîne sont dus à une insuffisance de la méthode employée ou à une prépondérance du schéma II pour la radiolyse de l'eau.

Tout ce que l'on peut dire c'est que, contrairement à ce qu'on avait pensé, la justesse du schéma I n'est pas prouvée par des expériences directes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) WEISS J. — *Nature*, 1944, **153**, 748.
(2) HAISSINSKY M., LEFORT M., LE BAIL. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 203. *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 368. *J. Chim.* 1051, **48**, 429.
(3) HAISSINSKY M., MAGAT M. — *C. R.* 1951, **253**. 954.
(4) DAINTON F. S. — *J. Phys. Coll. Chem.*, 1948, **52**, 490.
(5) COLLINSON E., DAINTON F. S. — *Far. Discussion*, 1952, **12**, 212.
(6) CHAPIRO A. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747.
(7) MILLER N. — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18-79.
(8) HARDWICK T. J. — *Far. Disc.*, 1952, **12**, 203.
(9) HALVERSON F., STAMM R. F., WHALEN J. J. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 808.
(10) REYNOLDS G. A. et al. — *J. Org. Chem.*, 1951, **16**, 165.
(11) HOUTZ. — *Textile Research, J.*, 1950, **20**, 786.

ÉTUDE DU THIOFÈNE PAR LA MÉTHODE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES

I. Hybridation des orbitales atomiques du soufre dans le thiofène

par Jacques METZGER et Friedrich RUFFLER
Faculté des Sciences de Marseille
et Faculté des Sciences de Sarrebruck

Manuscrit reçu le 17-11-53

SOMMAIRE

Les auteurs calculent les principales intégrales de chevauchement qui résulteraient d'une hybridation des orbitales atomiques 3 p_z, 3 d_{xz}, et 3 d_{yz} de l'atome du thiofène, compte tenu de la géométrie de cette molécule telle qu'elle résulte des mesures expérimentales de diffraction électronique. Le moment électrique permanent qui résulterait de cette hybridation serait de 0,47 D pour chaque liaison S-C. Vraisemblablement un peu faible, cette valeur représente néanmoins un ordre de grandeur raisonnable.

Le présent travail a été entrepris en vue d'améliorer notre connaissance du comportement électronique de l'atome de soufre hétéroaromatique. L'un de nous avait eu en effet l'occasion d'établir, en collaboration avec A. Pullman, le diagramme moléculaire du thiazole et de quelques-uns de ses homologues simples (1). Les valeurs des paramètres classiques adoptées pour caractériser les atomes de soufre et d'azote de ces hétérocycles avaient été choisies sur la base de calculs élémentaires très simplifiés des diagrammes moléculaires du thiofène et de la pyridine. Il nous a semblé opportun de reprendre le calcul concernant le thiofène en introduisant un élément nouveau : l'hybridation des orbitales atomiques du soufre hétéroaromatique, telle qu'elle a été envisagée qualitativement par Longuet-Higgins (2).

Fig. 1. — Géométrie du thiofène d'après les mesures de diffraction électronique de Schomaker et Pauling (3).

Il s'agit ici de l'hybridation des orbitales M de l'atome de soufre *engagé* dans le cycle du thiofène, tel que le représentent les mesures de diffraction électronique de Schomaker et Pauling (3).

Chacun des quatre atomes de carbone du cycle se trouve dans l'état de valence hybride sp^2 : $(1\ s)_2$, (T_1), (T_2), (T_3), $(2\ p_z)$.

L'atome de soufre présente, dans son état fondamental, la configuration électronique : $(1\ s)_2$, $(2\ s)_2$, $(2\ p)_6$, $(3\ s)_2$, $(3\ p)_4$. L'hybridation que nous envisageons (cf. référence 2) fait intervenir, outre le niveau 3 p_z, deux parmi les cinq niveaux 3_d : 3 d_{xz} et 3 d_{yz} :

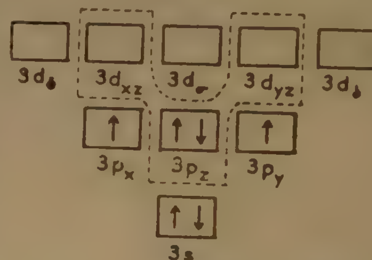


Fig. 2. — *a)* Couche M de l'atome de soufre dans son état fondamental. Le pointillé indique les orbitales atomiques qui participeront à l'hybridation.

Le calcul des fonctions orbitales hybrides Φ_f, Φ_g et Φ_h suppose fixées les positions relatives des atomes de carbone et de soufre. Les deux liaisons σ C-S font normalement intervenir une orbitale T du carbone et les deux orbitales 3 p_x et 3 p_y du soufre. L'angle de 91° de ces liaisons justifie ce choix. L'orientation des axes x et y du soufre étant ainsi déterminée nous pouvons représenter schématiquement les orbitales atomiques qui vont intervenir dans l'hybridation (fig. 3) ; nous reproduisons également le schéma proposé par Longuet-Higgins (2). Nous avons aisément vérifié que ces deux dispositions conduisent aux mêmes résultats pour les intégrales de chevauchement.

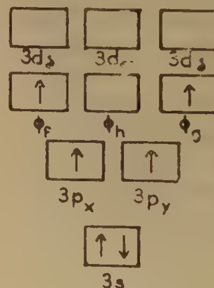


Fig. 2. — *b)* Distribution électronique de l'atome de soufre après hybridation : les orbitales Φ_f, Φ_g, Φ_h sont les orbitales hybrides.

Les conditions auxquelles doivent satisfaire les fonctions hybrides Φ_f, Φ_g, Φ_h sont, avec les notations classiques ($S_{mn} = \int \Phi_m \ \Phi_n \ d\tau$) :

1°) conditions de normation : $S_{ff} = S_{gg} = S_{hh} = 1$;

2°) conditions d'orthogonalité : $S_{fh} = S_{gh} = S_{ah} = S_{bh} = S_{ag} = S_{bf} = 0$;

3°) conditions de symétrie :

a) avec l'orientation *xy* de la figure III *a* :	*b)* avec l'orientation *xy* de la figure III *b* :
$S_{af} = S_{bg}$ $S_{ae} = S_{bd}$ $S_{ac} = S_{bc}$ $S_{ad} = S_{be} = 0$	$S'_{af} = S'_{bc}$ $S'_{ac} = S'_{bc}$ $S'_{ad} = S'_{bd}$ $S'_{ae} = - S'_{be}$

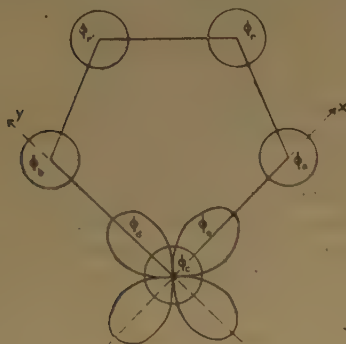


Fig. 3. — *a)* Disposition des orbitales atomiques aromatiques du thiofène avant l'hybridation en gardant pour les axes *x* et *y* la même orientation que pour les liaisons du squelette saturé de la molécule.

Pour chacun de ces deux cas il existe une seule combinaison linéaire des orbitales atomiques Φ_c, Φ_d, Φ_e compatible avec ces trois conditions :

a) avec l'orientation 3 *a* :

$$\Phi_f = \frac{-k\,\Phi_c - (1+k^2)\,\Phi_e + \Phi_d}{\{(1+k^2)+(1+k^2)^2\}^{1/2}}$$

$$\Phi_g = \frac{-k\,\Phi_c - (1+k^2)\,\Phi_d + \Phi_e}{\{(1+k^2)+(1+k^2)^2\}^{1/2}} \quad \text{avec } k = \frac{S_{ae}}{S_{ac}}$$

$$\Phi_h = \frac{-k\,\Phi_c + \Phi_d + \Phi_e}{(2+k^2)^{1/2}}$$

On constate que dans ce cas le seul paramètre intéressant dans l'expression des coefficients des combinaisons linéaires est le rapport $k = S_{ae}/S_{ac}$ des intégrales de chevauchement des orbitales atomiques Φ_c et Φ_e du soufre avec l'orbitale Φ_a du carbone.

b) avec l'orientation 3 *b* (cf. référence 2) :

$$\left.\begin{matrix}\Phi_f\\ \Phi_g\end{matrix}\right\} = \frac{S'_{ac}\,S'_{ae}\,\Phi_c + S'_{ad}\,S'_{ae}\,\Phi_d \pm (S'^2_{ac} + S'^2_{ad})\,\Phi_e}{\{(S'^2_{ac} + S'^2_{ad})\,(S'^2_{ac} + S'^2_{ad} + S'^2_{ae})\}^{1/2}}$$

$$\Phi_h = \frac{S'_{ad}\,\Phi_c - S'_{ac}\,\Phi_d}{(S'^2_{ac} + S'^2_{ad})^{1/2}}$$

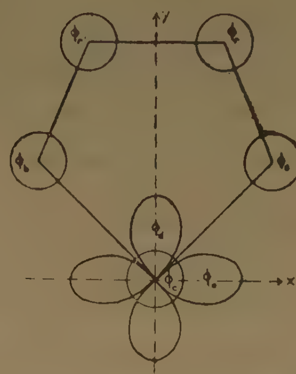


Fig. 3. — *b)* Disposition des orbitales atomiques du thiofène adoptée par LONGUET-HIGGINS (réf. 2).

Pour le calcul des intégrales S_{ac}, S_{ae}, S'_{ac}, S'_{ad}, S'_{ae}, nous avons utilisé les formes analytiques des orbitales atomiques Φ_a (C, 2 p_z), Φ_c (S, 3 p_z), Φ_d (S, 3 d_{yz}), Φ_e (S, 3 d_{xz}) proposées par SLATER [4] :

$$\Phi_a = (\xi^5/\pi)^{1/2}\, z\, e^{-\xi r} \qquad \Phi_d = (2\xi^7/3\pi)^{1/2}\, y\, z\, e^{-\xi r}$$

$$\Phi_c = (2\xi^7/15\,\pi)^{1/2}\, z\, r\, e^{-\xi r} \qquad \Phi_e = (2\xi^7/3\pi)^{1/2}\, x\, z\, e^{-\xi r}$$

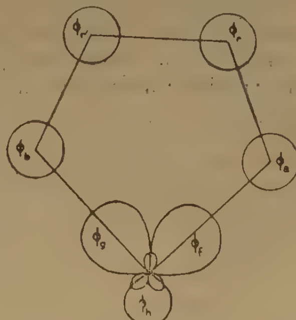


Fig. 3.— *c)* Disposition des orbitales atomiques du thiofène après hybridation du soufre. Ce schéma est repris de LONGUET-HIGGINS [2]. Dans ces trois figures le plan de la figure est un plan d'antisymétrie pour les différentes orbitales représentées.

Seule la valeur du terme $S_{ac} = S'_{ac}$ a été extraite des tables de MULLIKEN et al. [5].

Pour $S'_{ad} = S'_{ae}$ on obtient l'expression suivante, en coordonnées elliptiques η, ξ, φ:

$$S'_{ad} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{1}^{\infty} \int_{-1}^{+1} \int_{0}^{2\pi} \xi_a^{5/2} \xi_d^{7/2} \sqrt{2/3}\,.\,R^6/64\pi.$$
$$(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)(1 - \varsigma\eta)(\xi^2 - \eta^2)\, e^{-\xi_a r_a}\, e^{-\xi_d r_d} \cos^2\varphi \, d\eta \, d\xi \, d\varphi$$

avec :

$$\xi_a = Z_{eff,a}/n_a \cdot a_H \qquad \xi_d = Z_{eff,d}/n_d \cdot a_H$$
$$\varsigma = (r_a + r_d)/R \qquad \eta = (r_a - r_d)/R$$

φ coordonnée de rotation autour de l'axe nucléaire ;

R distance internucléaire ;

r_a distance au noyau a ;

$Z_{eff,a}$ charge nucléaire effective correspondant à l'orbitale Φ_a ;

n_a nombre quantique principal de l'orbitale Φ_a ;

a_H rayon atomique de Bohr.

Ou encore, avec les notations classiques (cf. référence 5) :

$$\mu_a = Z_{eff,a}/n_a \; ; \; \mu_d = Z_{eff,d}/n_d \; ; \; p = 1/2\ (\mu_a + \mu_d)\ R/a_H \text{ et } t = (\mu_a - \mu_d)/(\mu_a + \mu_d)$$

$$S'_{ad} = 1/\sqrt{24}\ \mu_a^{5/2}\ \mu_d^{7/2}\ (R/a_H)^6 \int_{1}^{\infty} \int_{-1}^{+1} (\xi^2 - 1)$$
$$(1-\eta^2)(1-\varsigma\eta)(\xi^2-\eta^2)\ e^{-p(\xi+\eta t)}\, d\eta\, d\xi.$$

Dans le calcul des charges nucléaires effectives correspondant aux orbitales Φ_a du carbone et Φ_d du soufre nous avons tenu compte des charges portées par ces atomes du fait de la polarisation propre du squelette σ du thiofène (cette polarisation sera établie dans un prochain mémoire de cette série). Nous obtenons ainsi :

	sans correction de polarisation	avec correction de polarisation
$Z_{eff,a}$	3,25	3,37
$Z_{eff,d}$	1,65	1,53

Les termes de chevauchement ont les valeurs suivantes :

avec la disposition de la figure 3 a :	avec la disposition de la figure 3 b :
$S_{ac} = 0,14$ $S_{ae} = 0,23$	$S'_{ae} = 0,14$ $S'_{ac} = S'_{ad} = 0,16$

Les intégrales de chevauchement S_{fg} et S_{af} peuvent également être calculées :

$$S_{fg} = S'_{fg} \cdot 1/(1 + S_{ae} S_{ac}) = 1/(1 + 2 S'_{ae} S'_{ac}) = 0,27$$

$$S_{af} = S'_{af} \frac{S_{ae}\{2 + (S_{ae} S_{ac})^2\}}{1 + (S_{ae} S_{ac})^2} = \frac{2 S'_{ae}\{1 + (S'_{ae} S'_{ac})^2\}}{1 + 2 (S'_{ae} S'_{ac})^2} = 0,25$$

Ce résultat : $S_{af} = 0,25$; $S_{fg} = 0,27$ justifie l'approximation souvent faite de traiter l'atome de soufre du thiofène comme un groupement de deux atomes de carbone aromatiques (sp^2), puisque dans ce dernier cas on aurait :

$$S_{af} = S_{fg} = S_{ar} = 0,26$$

Il est également intéressant de noter l'augmentation du recouvrement des orbitales de carbone et de soufre par suite de l'hybridation : en effet, si on ne tient pas compte de l'hybridation, les orbitales qui assurent la liaison aromatique entre C et S sont 2 p_z pour le carbone et 3 p_z pour le soufre. Dans ce cas l'intégrale de chevauchement aurait pour valeur :

$$S_{C,\,2\,p_z - S,\,3\,p_z} = 0,18$$
$$R = 1,74$$

On constate ainsi que l'hybridation, conduisant à $S_{af} = 0,25$, assure un recouvrement maximum des orbitales.

Calcul du moment électrique d'hybridation.

L'hybridation des orbitales du soufre entraîne l'apparition d'un moment électrique permanent par suite des modifications de symétrie qui en résultent pour les orbitales Φ_f et Φ_g. Pour chacune de ces orbitales nous pouvons calculer ce moment grâce aux expressions analytiques que nous en avons établies. Nous reportant à la disposition de la figure 3 a et 3 c, nous pouvons écrire que la contribution de l'orbitale Φ_f au moment d'hybridation, le long de l'axe des x est :

$$\mu = e\bar{x} = e \int x\, \Phi_f^2\, d\tau$$

Le calcul conduit à un déplacement du centre de la charge négative de l'orbitale Φ_f de l'ordre de 0,1 Å, ce qui correspondrait à une contribution de cette orbitale de 0,47 Debye environ, au moment d'hybridation du soufre, ce vecteur étant dirigé du soufre vers le carbone. La composition géométrique des

moments des orbitales Φ_f et Φ_g (les seules occupées dans le thiofène) conduirait, pour le moment global d'hybridation du soufre à une valeur de 0,66 D, dirigé selon l'axe de symétrie de la molécule, vers l'intérieur de cette dernière.

En conclusion, malgré les nombreuses approximations nécessitées par ce calcul (et en particulier celles des charges nucléaires effectives) il est intéressant de constater que, malgré sa valeur certainement un peu faible, l'ordre de grandeur de ce moment est correct.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Metzger et A. Pullman. — *Comptes Rendus*, 1948, **226**, 898.
A. Pullman et J. Metzger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1021.
J. Metzger et A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 1166.

(2) H. C. Longuet-Higgins. — *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 173.

(3) V. Schomaker et L. Pauling. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769.

(4) J. C. Slater. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57 ;
C. Zener. — *Ibid.*, p. 51.

(5) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff. — *Journ. Chem. Physics*, 1949, **17**, 1248.

ÉTUDE MAGNÉTOOPTIQUE COMPARÉE (Effet FARADAY) DES CYANURES ET ISOCYANURES ALCOYLIQUES ET DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

par Fernand GALLAIS et Daniel VOIGT
(Faculté des Sciences de Toulouse.
Laboratoire de Chimie Minérale)

Manuscrit reçu le 24-11-53

RÉSUMÉ

L'étude magnétooptique (effet Faraday) des cyanures et des isocyanures alcoyliques (nitriles et carbylamines) montre que ces deux groupes d'esters isomères se distinguent nettement par la valeur de leur rotation magnétique moléculaire.

Le module de l'acide cyanhydrique déduit des mesures effectuées sur une gamme étendue de solutions aqueuses, ne se confond ni avec le module du premier terme de la série des nitriles, ni avec celui du premier terme de la série des carbylamines. A cet égard, l'acide cyanhydrique apparaît comme un mélange tautomérique un peu plus riche en forme iso (HN $\rightleftharpoons$ C) qu'on ne l'admet souvent.

Nous avons été à même de montrer à plusieurs reprises que les molécules isomères se distinguent souvent très nettement par leur pouvoir rotatoire magnétique. L'effet Faraday se montre même volontiers supérieur, à cet égard, à d'autres propriétés additives telles que le pouvoir réfringent ou la susceptibilité magnétique.

Tel est le cas, en particulier, pour de nombreux couples d'esters isomères comme ceux qui dérivent des acides NO_2H, PO_3H_3, SO_3H_2 et SCNH ([1], [2]).

Nous nous sommes proposé d'étudier sous ce rapport les nitriles et les carbylamines en complétant les données déjà acquises concernant les nitriles et en effectuant la détermination des constantes magnétooptiques de plusieurs carbylamines.

Nous avons, en outre, effectué la mesure du pouvoir rotatoire de l'acide cyanhydrique afin de le comparer aux premiers termes de la série des cyanures et de celle des isocyanures.

Nous avons donc préparé un certain nombre de carbylamines et de nitriles, ainsi que des solutions aqueuses d'acide cyanhydrique à diverses concentrations et déterminé les grandeurs physiques nécessaires à l'établissement des constantes magnétooptiques des composés étudiés.

Préparation des carbylamines et nitriles, et de l'acide cyanhydrique.

Pour préparer les carbylamines, nous avons utilisé la méthode de Gautier ([3]) qui consiste à faire agir au bain-marie l'iodure d'alcoyle convenable sur le cyanure d'argent, puis à traiter le produit d'addition ainsi obtenu par une solution de cyanure de potassium qui libère la carbylamine. Celle-ci est séparée par distillation et rectifiée à plusieurs reprises sur baryte.

Nous avons préparé de cette manière l'éthylcarbylamine (Eb : 76°5-77°5. $D_4^{17,3}$ = 0,7501), la *n*-propylcarbylamine (Eb : 99°. D_4^{16} = 0,7606) et la *n*-butylcarbylamine. Pour cette dernière, la littérature ne fournit que bien peu de données ; nous avons trouvé pour le point d'ébullition Eb : 124°5 et pour la densité $D_4^{14,5}$ = 0,7810 ; D_4^{20} = 0,7762, soit une variation de 0,00087 par degré au voisinage de la température ambiante.

Le *n*-butane nitrile, d'autre part, a été obtenu pur par distillations répétées d'un produit commercial (Eb : 117°, D_4^{19} = 0,7946).

Enfin, l'acide cyanhydrique a été préparé par décomposition du ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique selon la technique indiquée par Gattermann ([4]) ; CNH distillé est reçu dans de l'eau glacée. La concentration des solutions ainsi obtenues a été déterminée par la méthode indiquée par Kolthoff ([5]), c'est-à-dire par alcalimétrie en présence de mercure-II-chlorure de sodium, que CNH transforme en mercure-II-cyanure, avec libération de ClH. Cinq solutions ont ainsi été préparées, dont les titres s'échelonnaient entre 13 et 85 gr. de CNH pour 100 gr. de solution.

Détermination des constantes magnétooptiques des esters.

Le pouvoir rotatoire magnétique des esters et des solutions d'acide cyanhydrique a été mesuré en

utilisant l'électroaimant du laboratoire qui permet d'obtenir une chute de potentiel magnétique de l'ordre de 50.000 gauss × cm. Les substances à examiner étaient placées dans un tube à jaquette maintenu à température convenable par circulation d'eau. Les doubles rotations observées ont été rapportées à celle de l'eau pour laquelle la constante de VERDET a été prise égale à 0,01513 minute à 11°5 pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ [6].

Le tableau I résume l'ensemble de nos mesures et de nos résultats, auxquels nous avons adjoint les constantes des éthane et propane-nitriles et du pentane-dinitrile qui ont été déterminées par de

TABLEAU I

	D_n^t	$10^2.[\rho]_M$ (minutes)	n^t	$10^2.[\Omega]_M$ (minutes)
CH_3CN	—	57,8	—	47,8
C_2H_5CN	—	81,5	—	67,4
C_3H_7CN	$D_4^{19} = 0{,}7946$	106,6	1,3857	86,5
$CN(CH_2)_3CN$.	—	126,2	—	99,0
C_2H_5NC	$D_4^{17\cdot2} = 0{,}7501$	88,6	1,3638	72,9
C_3H_7NC	$D_4^{17} = 0{,}7599$	113,5	1,3839	92,2
C_4H_9NC	$D_4^{14\cdot5} = 0{,}7809$	138,4	1,3975	111,4

MALLEMANN [7] ou par PERKIN [8] ; D_4^t est la densité de l'ester à la température t de la mesure optique ; $[\rho]_M$ est la rotation moléculaire calculée à partir de la constante de VERDET ρ, ($[\rho]_M = \frac{\rho}{D}$ M), n est l'indice de réfraction à la température t et $[\Omega]_M$ représente la rotativité moléculaire telle que l'a définie DE MALLEMANN [9] :

$$[\Omega]_M = [\rho]_M \frac{9\ n}{(n^2 + 2)^2}$$

Toutes les données optiques sont relatives à la radiation jaune du mercure $\lambda = 0{,}578\ \mu$.

On voit que la différence entre rotations moléculaires atteint près de 9 % pour les esters éthyliques de l'acide cyanhydrique, près de 7 % pour les esters propyliques.

Nous avons, en outre, mesuré les indices de réfraction des trois carbylamines pour la radiation D du sodium ($\lambda = 0{,}589\ \mu$), afin de calculer les réfractions moléculaires correspondantes (LORENZ-LORENTZ).

Comme le montre le tableau II, on constate, en rapprochant ces valeurs de celles qui correspondent aux nitriles, que la différence entre réfractions moléculaires atteint à peine 4 % pour les isomères éthyliques et propyliques. La distinction entre les

TABLEAU II

	n_D^t	R_M^D
C_2H_5CN	1,3681	15,77
C_3H_7CN	1,3858	20,42
C_2H_5NC	1,3627	16,37 (*)
C_3H_7NC	1,3829	21,23
C_4H_9NC	1,3965	26,04

deux séries est donc plus aisées par des mesures d'effet FARADAY, ce qui confirme la constatation que nous avions déjà faite pour d'autres familles d'esters isomères.

Etude de l'acide cyanhydrique.

On trouvera, d'autre part, dans le tableau III les résultats que nous avons obtenus pour une gamme de solutions d'acide cyanhydrique.

TABLEAU III

p.(g./cm³)	D_4^t	ρ sol. (minutes)	$[\rho]$ (minntes)	$10^2.[\rho]_M$ (minutes)
$0{,}126_5$	$D_4^{16,5} = 0.9754$	0,01324	0,01296	$35,_0$
$0{,}224_5$	$D_4^{16,5} = 0{,}9452$	0,01273	0,01287	$34,_8$
$0{,}254_6$	$D_4^{14,6} = 0{,}9362$	0,01260	0,01292	$34,_9$
$0{,}457_9$	$D_4^{16,8} = 0{,}8453$	0,01109	0,01270	$34,_4$
$0{,}632_3$	$D_4^{16,5} = 0{,}7486$	0,00962	0,01270	$34,_4$

Ce tableau indique successivement le titre des solutions, p, exprimé en grammes par cm³, leur densité à la température de la mesure optique, leur constante de VERDET ρ sol. pour la radiation jaune du mercure, puis le pouvoir rotatoire spécifique $[\rho]$ et enfin, le pouvoir rotatoire moléculaire $[\rho]_M$ de l'acide cyanhydrique.

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\rho]$ de l'acide a été calculé en utilisant la formule :

$$[\rho] = \frac{1}{p}\ [\rho\ \text{sol} - [\rho]_{OH_2}\ (D - p)]$$

dans laquelle $[\rho]_{OH_2}$ représente la constante spécifique de l'eau (0,01366 minute).

On voit que le module de l'acide cyanhydrique apparaît comme suffisamment constant dans ces solutions. On peut noter, toutefois, que comme il

(*) K. H. MEYER et H. HOPFF donnent $R_M^{H\alpha}$: 16,45 [10].

est de règle, cette valeur augmente légèrement avec la dilution. Cette variation est assez régulière pour que l'on puisse par extrapolation atteindre la rotation moléculaire de l'acide anhydre. Celle-ci se montre ainsi égale à :

$$[\rho]_M = 34,3 \cdot 10^{-2} \text{ minutes}$$

avec une approximation de l'ordre de 1 %.*

Cette valeur doit-elle conduire à considérer cet acide comme un nitrile ou comme une carbylamine ? Pour en décider, il faut calculer le module que devrait présenter le premier terme des deux séries étudiées. Sous sa forme la plus simple, ce calcul comporte la soustraction, du module d'un ester quelconque, de la contribution du nombre convenable de groupement $-CH_2-$. Toutefois, l'un de nous ([12]) a été amené à constater que si dans une chaîne carbonée droite, le chaînon élémentaire $-CH_2-$ présente bien une contribution sensiblement constante et égale à 25.10^{-2} min., cette contribution se modifie et devient voisine de 21.10^{-2} min. si ce chaînon est lié d'une part à un carbone, et d'autre part à un oxygène dans la molécule d'un ester.

En pareil cas, pour calculer avec une meilleure approximation le module de l'acide à partir de ceux de ses esters, il est préférable de retrancher de ceux-ci la contribution globale des $n.CH_2$ telle qu'on peut l'obtenir par ailleurs à partir des esters méthylique ($n = 1$), éthylique ($n = 2$), propylique ($n = 3$), etc... d'acides qui sont connus et dont la structure n'est pas équivoque.

Il est extrêmement probable que ce qui est vrai de la liaison C-O, l'est d'une manière générale de toute liaison entre un atome C et un atome différent et, en particulier, de la liaison C-N telle qu'on la rencontre dans les isocyanures. Pour calculer le module de l'acide $HN \rightleftarrows C$, il sera donc préférable de ne pas procéder comme pour l'acide $HC \equiv N$.

Pour ce dernier, et à partir des constantes que nous avons données dans le tableau I pour ses esters, nous obtenons la valeur moyenne suivante du pouvoir rotatoire moléculaire :

$$[\rho]_{HC \equiv N} = 31,9 \pm 0,8$$

Pour le calcul du module de l'acide $H - N \rightleftarrows C$, il était nécessaire, d'après ce que nous avons dit, de connaître la contribution qu'il convient d'attribuer aux restes alcoyliques lorsque ceux-ci sont liés à un atome d'azote. Nous avons estimé cette contribution à partir des données relatives aux amines primaires et à l'ammoniac liquide ([13]) avec les résultats suivants (tableau IV), exprimés en 10^{-2} min. pour $\lambda = 0,578\ \mu$.

TABLEAU IV

	amine	−	NH_3	=	$n.CH_2$
Ethyle	87,3	−	46,4	=	40,9
n.propyle	112,1	−	46,4	=	65,7
Méthyle 2-propyle ...	140,3	−	46,4	=	93,9
d'où *n*.butyle (calculé) (*)				=	90,5

Retranchant alors ces modules des constantes moléculaires des carbylamines (tableau I), on obtient pour l'acide $H.N \rightleftarrows C$ les pouvoirs rotatoires moléculaires suivants :

à partir de l'éthylcarbylamine : 47,7
à partir de la propylcarbylamine : 47,8
à partir de la butylcarbylamine : 47,9

En confrontant la valeur mesurée pour l'acide réel avec celles que nous venons de calculer pour les molécules H.C.N. et H.N.C. :

$[\rho]_{HCN}$ calc.	$[\rho]_M$ mes.	$[\rho]_{HNC}$ calc.
31,9	34,3	47,8

on constate que l'acide réel ne peut être identifié ni avec le premier terme de la série des nitriles, ni avec celui de la série des carbylamines. Toute possibilité de mésomérie étant ici exclue, ce résultat ne peut s'interpréter qu'en faisant appel à un équilibre tautomérique entre les deux formes H.C.N. et H.N.C. Si la contribution de la liaison H_2C-N était connue avec une sûreté suffisante, on pourrait même déduire de nos résultats la proportion exacte des deux formes dans le mélange, soit : H.C.N. 85 % ; H.N.C. 15 %. Mais le module de cette liaison ayant été déduit de l'étude d'une seule série de composés, les amines primaires, il serait déraisonnable de fixer des valeurs numériques ; on peut seulement conclure que, du point de vue de l'effet FARADAY :

1° l'acide réel n'est certainement pas un nitrile pur (car le calcul du module du premier terme de

(*) Une seule détermination avait été faite jusqu'à maintenant par PASQUIER ([11]) qui a trouvé $(\rho) = 33,7$ à partir d'une solution unique contenant 0,554 gr. de CNH par cm^3.

(*) Pour faire ce calcul, il suffit de se reporter aux données connues pour les carbures. On trouve ainsi, par exemple, pour le pentane normal $[\rho]_M = 137,9$ et pour le méthyle-2-butane $[\rho]_M = 141,3$; le fait qu'un CH_2 est en chaîne latérale, se traduit donc par un accroissement de $\Delta\ [\rho]_M = 3,4.10^{-2}$ minutes. La contribution du groupement $-(CH_2)_4-$ est bien dans ces conditions de $93,9 - 3,4 = 90,5$.

la série des nitriles n'est pas affecté de la même cause d'erreur) ;

2° la proportion de la forme H.N.C. dans le mélange est plus importante qu'on ne le suppose habituellement.

Sans entrer dans le détail des recherches classiques auxquelles ce problème a donné lieu et que l'on trouvera résumées par exemple dans les ouvrages de J. W. BAKER [14] et N. V. SIDGWICK [15], et en nous limitant aux résultats basés sur des mesures physiques qui paraissent seules significatives en pareil cas, nous rappellerons que l'on attribue le plus souvent à la forme H.N.C. une contribution inférieure à 0,5 %.

Cette conclusion est essentiellement fondée sur l'analyse du spectre RAMAN de l'acide [16], mais elle s'accorde avec les considérations de statique développées par USHERWOOD [17], ainsi qu'avec les mesures d'indice de réfraction [10, 18, 19]. Il est intéressant toutefois de remarquer que, par contre, la chaleur de combustion de l'acide est en faveur d'un mélange riche en H.N.C. [BERTHELOT et LEMOULT [20], GORDON [21]]. PAULING [22], SYRKIN [23] et COATES et SUTTON [24] s'accordent pour attribuer à la liaison $C \equiv N$ une énergie plus faible dans la molécule HCN que dans la molécule d'un cyanure RCN. SYRKIN en particulier place, à cet égard, l'acide (146 K cal./mol.) entre les cyanures (149 K cal./mol.) et les isocyanures (139 K cal./mol.).

D'autre part, GORDY et WILLIAMS [25] ont retrouvé, dans le spectre d'absorption infrarouge de la solution de l'acide, la bande des isocyanures avec une intensité correspondant à la présence de quelques centièmes de molécule H.N.C. Ce dernier résultat, aussi bien que le nôtre, montre que l'équilibre tautomérique n'est probablement pas exactement le même à l'état de solution et à l'état pur. Il est fort probable également que le degré de polymérisation [26] n'est pas le même dans les deux cas.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. GALLAIS. — *J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 99.
(2) D. VOIGT. — *Ann. Chim.*, 1949 (12), **4**, 393.
(3) J. GAUTIER. — *Compt. Rend.*, 1866, **63**, 92 ; voir aussi L. GUILLEMARD. — *Ann. Chim. Phys.*, 1908, **14**, 321.
(4) L. GATTERMANN. — *Annalen*, 1905, **357**, 318.
(5) I. M. KOLTHOFF et N. H. FURMAN — *Volumetric analysis*, t. II, p. 190. J. Wiley and Sons, New-York, 1939.
(6) R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. GUILLAUME. — *J. Phys. Radium*, 1944, **5**, 41.
(7) R. DE MALLEMANN. — *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 360.
(8) W. H. PERKIN. — *J. Chem. Soc.*, London, 1889, **55**, 680.
(9) R. DE MALLEMANN. — *J. Phys.*, 1926, **7**, 295.
(10) K. H. MEYER et H. HOPFF. — *Ber.*, 1921, **54**, 1709.
(11) F. PASQUIER. — *Diplôme d'études*, Nancy, 1929.
(12) D. VOIGT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **5**, 517.
(13) *Tables de constantes et données numériques*. III. Pouvoir rotatoire magnétique par R. DE MALLEMANN ; Hermann et Cie, Paris, 1951.
(14) J. W. BAKER. — *Tautomerism*, Routledge and Sons, London, 1934.
(15) N. V. SIDGWICK. — *The chemical elements and their compounds*, Oxford University Press, 1950.
(16) Cf. par exemple : A. DADIEU. — *Naturwiss.*, 1930, **18**, 895 ; *Ber.*, 1930, **63**, 251 et 1657 ; *ibid.*, 1931, **64**, 358.
(17) E. H. USHERWOOD. — *J. Chem. Soc.*, London, 1922, **121**, 1604.
(18) J. W. BRUHL. — *Z. physical. Chem.*, 1895, **16**, 512.
(19) T. M. LOWRY et S. T. HENDERSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **136**, 471.
(20) R. LEMOULT. — *Compt. Rend.*, 1906, **143**, 902.
(21) A. R. GORDON. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 30.
(22) L. PAULING. — *The nature of the chemical bond*. Cornell Univ. Press., New-York, 1940.
(23) Y. K. SYRKIN. — *J. Phys. Chem.*, U. R. S. S., 1943, **17**, 347.
(24) G. E. COATES et L. E. SUTTON. — *J. Chem. Soc.*, London, 1948, 1187.
(25) W. GORDY et L. WILLIAMS. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **2**, 85.
(26) Cf. par exemple : W. F. GIAUQUE et R. A. RUEHRWEIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2626.

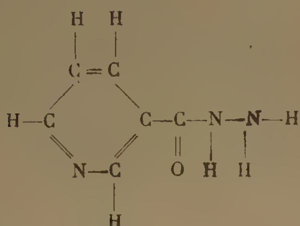
QUELQUES MESURES SUR LA CHIMILUMINESCENCE DU « RIMIFON »

par Mme Gilberte CAEN

Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Nancy

Manuscrit reçu le 2-12-53

Comme d'une façon générale tous les hydrazides [1], principalement ceux qui possèdent une substitution dans le cycle hydrocarboné, le « *rimifon* », hydrazide de l'acide isonicotinique, dont la formule est (*) :



est susceptible de donner, sous l'action d'un oxydant, une chimiluminescence.

Cette chimiluminescence est assez faible, bien moins importante par exemple que celle, éclatante, du luminol.

Elle est néanmoins facilement visible à l'œil nu dans les conditions optima. L'utilisation d'appareils sensibles tels que les cellules à multiplication d'électrons permet de la mesurer quantitativement même lors de l'émission de très faibles énergies lumineuses.

L'oxydant utilisé est un *mélange d'eau oxygénée et d'hypochlorite de sodium*, mélange qui semble le plus favorable à une émission lumineuse importante dans un grand nombre de réactions chimiluminescentes [2].

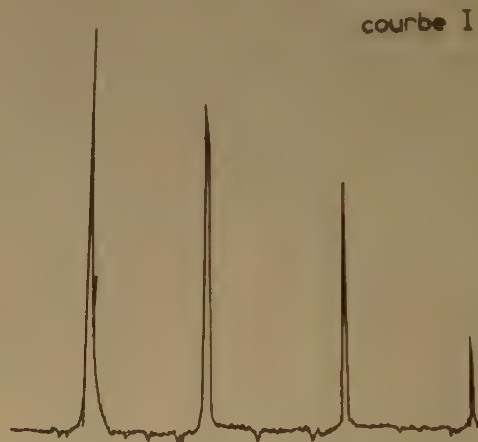
On a fait réagir successivement une quantité constante d'hypochlorite ClONa sur les mélanges suivants :

- quantité constante de solution de rimifon à la concentration N/10 ;
- + quantité constante d'eau oxygénée à 10 volumes ;
- + quantité constante de *solution de soude à des concentrations variables*.

Le pH du mélange est mesuré au *pH mètre électronique*.

L'hypochlorite est versé dans le tube à essai contenant le mélange. Ce tube à essai est placé devant la fenêtre d'une *cellule à multiplication* d'électrons (cellule américaine IP-21 ou cellule Lallemand à 18 étages d'amplification) qui donnera la mesure d'une quantité proportionnelle à *l'énergie lumineuse émise lors de la réaction* [dispositif décrit dans [3]].

Dans ce but, le courant engendré et amplifié dans la cellule est envoyé dans un galvanomètre Kipp dont l'indication est enregistrée photographiquement.



[Aspect des enregistrements photographiques (chaque pic correspond à une réaction chimiluminescente pour une certaine concentration en Na OH).]

Pour la mesure de très faibles intensités lumineuses, le courant est par surcroît, avant l'entrée au galvanomètre, amplifié par un amplificateur-voltmètre électronique qui accroît l'instabilité des indications du galvanomètre, mais permet d'augmenter de 10 fois au moins la sensiblité (qui devient de 10^{-12} A environ).

Résultats.

Chaque enregistrement photographique donne l'indication, en fonction du temps, de quantités telles que l'intégrale de la courbe décrite (courbe I),

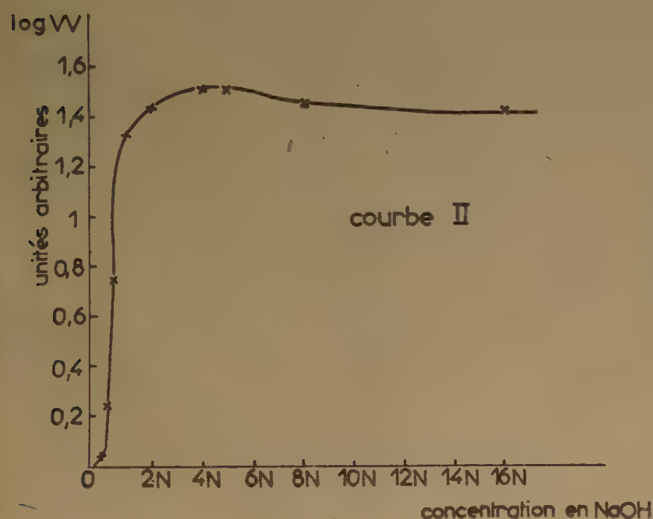
---

(*) Echantillons aimablement offerts par les Laboratoires Hoffmann-Laroche.

est proportionnelle à la quantité d'électricité reçue au cours de la réaction chimiluminescente, quantité elle-même proportionnelle à l'énergie lumineuse.

L'examen de ces enregistrements montre que l'émission de lumière est *extrêmement courte* (de l'ordre de 3 ou 4 secondes en moyenne). Ces enregistrements se présentent, dans la plupart des cas, comme des pics si aigus qu'on peut considérer l'ordonnée du maximum comme proportionnelle à l'intégrale de la courbe, donc à l'énergie lumineuse reçue par la cellule, elle-même fraction constante de l'énergie *lumineuse totale* W émise pendant la réaction.

Certaines des courbes enregistrées présentent cependant un deuxième maximum, plus faible, qui peut sans doute être attribué à une réaction secondaire, lumineuse elle aussi, mais moins fortement.



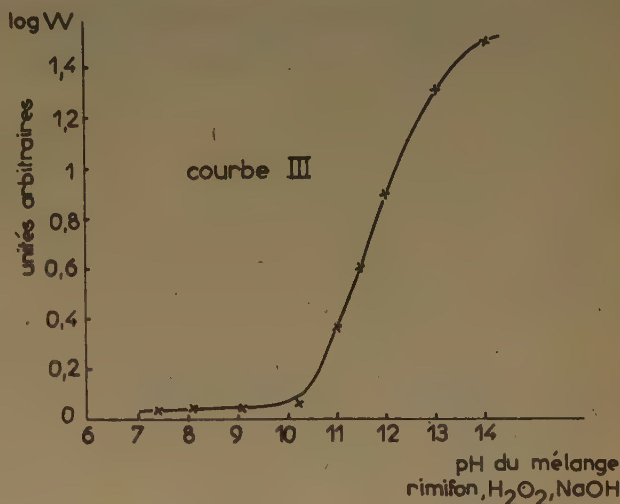
Influence du pH.

Ayant réalisé ces enregistrements pour différentes concentrations en NaOH, nous pouvons tracer des courbes donnant, en fonction, soit de la concentration en NaOH du mélange (ceci jusqu'à la concentration très élevée de 16 N) (courbe II), soit du pH correspondant de ce mélange (courbe III), le log de l'énergie lumineuse à une constante près. La courbe IV donne le détail de la courbe I pour les faibles concentrations en NaOH (mesures effectuées avec passage du courant produit dans la cellule à travers l'amplificateur-voltmètre électronique).

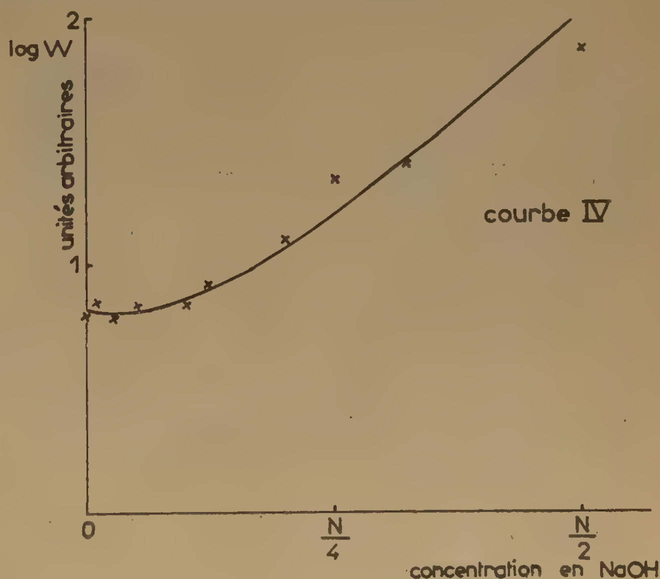
On constate ainsi qu'entre pH 10,2 et pH 13, log W est une fonction linéaire du pH du mélange.

Domaine de longueurs d'onde de l'émission lumineuse.

Des mesures ont été effectuées avec des écrans interférentiels laissant passer les longueurs d'onde



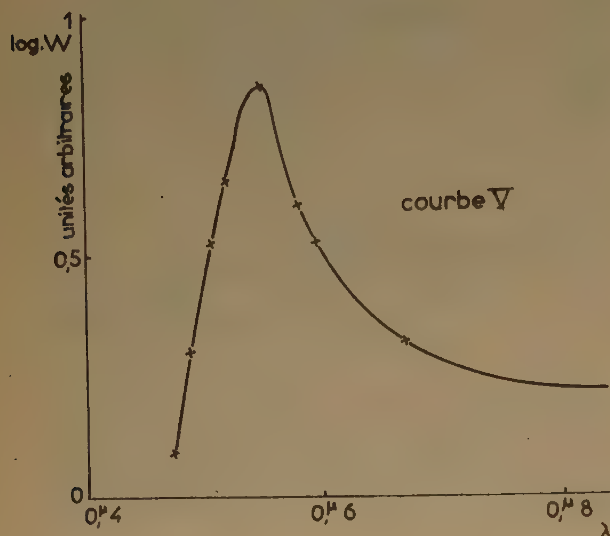
suivantes : 0μ,487, 0μ,511, 0μ,552, 0μ,578, 0μ,595, 0μ,619. On constate (courbe V) que le maximum de l'émission chimiluminescente se situe vers 0μ,552, ce qui correspond à une énergie de 51.000 calories (concentration en NaOH : normale).



L'action sur le rimifon de l'eau oxygénée seule, puis de ClONa seul, a été essayée : celle de H_2O_2 donne une luminescence très faible, presque nulle.

celle de l'hypochlorite est plus importante, cependant l'intensité lumineuse est nettement moins forte que celle obtenue avec le mélange de ces deux oxydants.

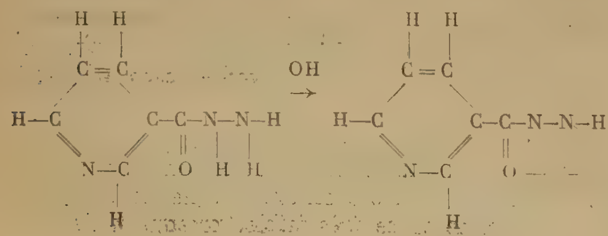
Il est donc probable que la chimiluminescence est due principalement à l'action des radicaux libres OH et O_2H libérés dans l'action de ClONa sur H_2O_2.

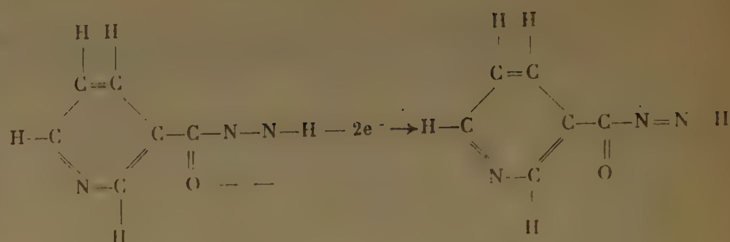


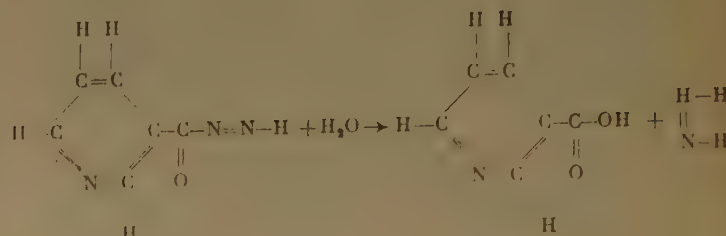
L'analogie de la courbe I avec celles obtenues par ailleurs pour d'autres hydrazides tels que le luminol (même forme, même domaine de pH pour le maximum d'énergie lumineuse émise), laisse supposer que le processus de chimiluminescence est analogue dans ces différents cas.

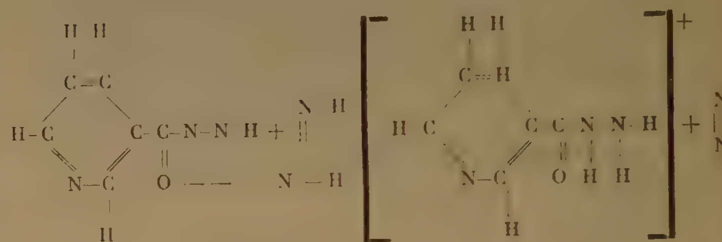
Plusieurs schémas ont été préposés. Retenons celui d'ALBRECHT, repris et mis au point par KAUTSKY et KAISER ([4]), et celui de GOLDFINGER, Mlle BREMER et BERNANOSE ([2]), reprenant et précisant les hypothèses de STROSS et BRANCH ([5]) et de WEISS([6]).

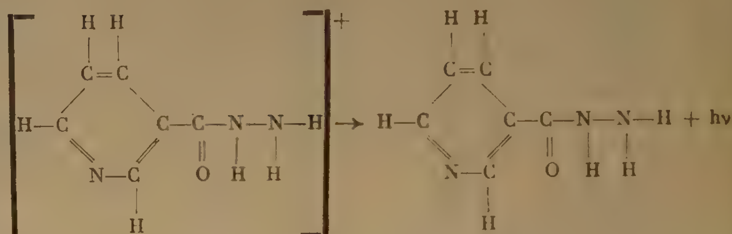
Essayant d'appliquer au rimifon les processus envisagés pour le luminol, nous pourrions avoir dans le premier cas :



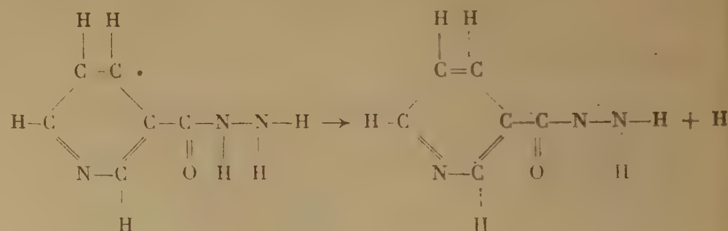


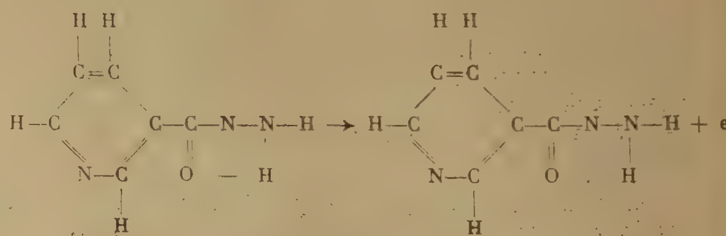


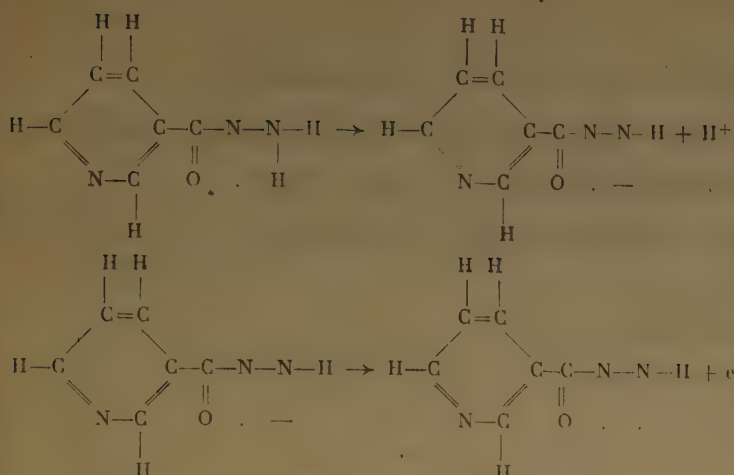


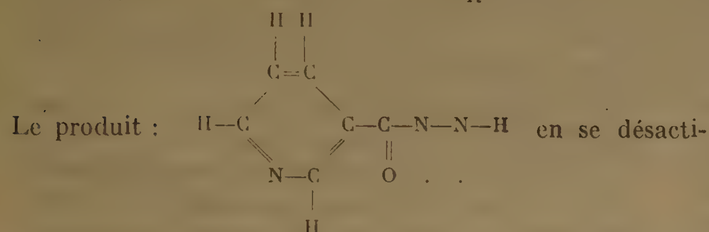


Dans le deuxième cas, on aurait :







Le produit :  en se désactivant produirait la chimiluminescence.

Ce deuxième schéma semble le plus probable, parce qu'il ne semble pas que - comme le demanderait le premier processus - le produit initial soit régénéré. En effet, on ne réobtient pas la même chimiluminescence si l'on ajoute une nouvelle quantité d'oxydant au mélange déja utilisé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Wasserman et Mikluchin. — *J. Chim. gén.* (russe), (1939), **9**, 606.

(2) Bernanose. — *Thèse Nancy* (1948).

(3) Bernanose. — *J. de Chimie Physique* (1952), **49**, 442.

(4) Kautsky et Kaiser. — *Z. Naturforschg* (1950), **3 b** (353-381).

(5) Stross et Branch. — *J. org. Chemistry* (1938), **3**, 385.

(6) Weiss. — *Trans. Faraday Soc.* (1939), **35**, 219.

DÉGRADATION RADIOCHIMIQUE DES HAUTS POLYMÈRES. I. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA VARIATION DES POIDS MOLÉCULAIRES MOYENS EN NOMBRE, EN POIDS, VISCOSIMÉTRIQUE ET DU TYPE Z. MESURE DU NOMBRE DE COUPURES DES CHAINES

par J. DURUP
(Laboratoire de Chimie Physique, Paris)

Manuscrit reçu le 8-12-53

SOMMAIRE

L'étude de la dégradation par les rayonnements ionisants des polymères en solution nécessite la connaissance du lien entre les mesures physiques du poids moléculaire et l'acte primaire de coupure des chaînes. Plusieurs auteurs, étudiant le même problème pour d'autres agents de dégradation, ont utilisé avec succès diverses méthodes de calcul. La méthode employée ici conduit aux expressions des divers poids moléculaires moyens mesurables (poids moléculaires moyens en nombre, en poids, du type Z, viscosimétrique) en fonction du nombre de coupures des chaînes, en partant soit d'une fraction, soit de polymère non fractionné. Une méthode pratique de mesure viscosimétrique du nombre de coupures est déduite de ces résultats.

I. Introduction.

La dégradation des hauts polymères par les rayonnements ionisants en solution a été étudiée par plusieurs auteurs ([1], [2], [3], [4], [5]).

Dans la plupart de ces travaux, la dégradation était suivie par la mesure de la viscosité de la solution. D'autres grandeurs physiques peuvent mesurer la dégradation : pression osmotique, vitesse de sédimentation, constante de diffusion.

L'objet de cet article est de rattacher de façon précise la variation de ces grandeurs, en particulier de l'indice limite de viscosité (*) $[\eta] = \lim_{c=0} (1/c) \mathrm{L}n\ \eta/\eta_0$ (c : concentration en g/cm^3, η_0 : viscosité du solvant pur), au nombre de coupures des chaînes de polymère.

Il est nécessaire pour cela de déterminer la variation des divers poids moléculaires moyens entrant dans le calcul de ces grandeurs.

Ce problème a déjà été traité par plusieurs auteurs qui étudiaient la dégradation thermique ou chimique ([8], [9], [10], [11], [12], [13], [14]) et la dégradation par les ondes ultrasonores ([15]).

Les hypothèses faites par ces auteurs sont les suivantes :

1° le polymère initial est une fraction homogène ;

2° les coupures affectent avec la même probabilité chaque liaison, quelle que soit la chaîne à laquelle elle appartient.

Jellinek et White ([15]) ont généralisé au cas où la probabilité de coupure d'une liaison dépend de la longueur de la chaîne intéressée et où les chaînes inférieures à une certaine longueur cessent d'être coupées.

Enfin, Simha ([14]) a aussi étudié les hypothèses suivantes :

a) coupures affectant de préférence les extrémités des chaînes ;

b) coupures affectant avec la même probabilité chaque chaîne.

Deux méthodes de calcul sont utilisées dans ces divers travaux :

1° calcul de la probabilité de formation d'une chaîne de longueur donnée à partir de la chaîne initiale ([8], [10], [11], [12], [13]) ;

2° résolution des équations de la cinétique appliquées aux chaînes de chaque longueur ([9], [12], [14], [15]).

La méthode que nous utilisons ici se base sur l'étude de la variation élémentaire de la distribution des masses moléculaires pendant un temps infiniment petit. Le calcul est conduit en assimilant cette distribution à une distribution continue. Cette approximation est parfaitement valable pour les hauts polymères et jusqu'à des chaînes de quelques dizaines de chaînons, l'erreur étant de l'ordre de grandeur de l'inverse du nombre de chaînons.

D'autre part, nous avons choisi comme variable le nombre de coupures des chaînes et non le temps,

(*) Les notations et la nomenclature des poids moléculaires moyens et des viscosités sont celles qu'a adoptées le Conseil de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (15 sept. 1951) ([6]).

ce qui permettra de faire l'étude cinétique du processus chimique indépendamment du calcul des grandeurs physiques.

Cette méthode a l'avantage de s'appliquer non seulement à une distribution initiale homogène, mais aussi à un polymère non fractionné obtenu en solution. D'autre part, les résultats relativement simples permettent le calcul aussi bien des poids moléculaires moyens du type Z et viscosimétrique que des poids moléculaires moyens en nombre et en poids.

La principale hypothèse que nous ferons est que *les coupures affectent avec la même probabilité chaque liaison de n'importe quelle chaîne.*

Nous allons d'abord rappeler l'expression des grandeurs physiques que nous nous proposons de déterminer.

Posons pour cela :

$$S_p = \Sigma M_i^p n_i, \qquad (1)$$

où n_i est le nombre de chaînes par unité de volume ayant M_i pour poids moléculaire, et où p prendra diverses valeurs entières ou non.

Cette expression deviendra pour une distribution continue :

$$S_p = \int M^p\, dn, \qquad (1\ a)$$

où dn est le nombre de chaînes par unité de volume dont le poids moléculaire est compris entre M et M + dM.

L'*indice limite de viscosité* $[\eta]$ est donné par l'expression ([1]) :

$$[\eta] = k\,\overline{M_a}^{a} = k\,\frac{\Sigma M_i^{a+1} n_i}{\Sigma M_i n_i} = k\,\frac{S_{a+1}}{S_1} \qquad (2)$$

k et a sont identiques aux coefficients de la formule valable pour une fraction :

$$[\eta] = k\, M^a$$

Pour $a = 1$, $\overline{M_a}$ devient le poids moléculaire moyen en poids :

$$\overline{M_\omega} = \frac{\Sigma M_i^2 n_i}{\Sigma M_i n_i}$$

La *pression osmotique* est proportionnelle à la moyenne :

$$\overline{M_n} = \frac{\Sigma M_i n_i}{\Sigma n_i} = \frac{S_1}{n}, \qquad (3)$$

n étant le nombre total de chaînes par unité de volume.

La *vitesse de sédimentation* fait intervenir la moyenne :

$$\overline{M_z} = \frac{\Sigma M_i^3 n_i}{\Sigma M_i^2 n_i} = \frac{S_3}{S_2} \qquad (4)$$

Il suffira donc, dans ces divers cas, de calculer n, S_1, S_2, S_3 et S_{a+1}.

2. Calcul des sommes pour une distribution continue.

Soit dn le nombre de moles par unité de volume dont le poids moléculaire est compris entre M et M + dM.

La fonction de distribution f(M) est définie par la relation :

$$dn = f(M)\, dM \qquad (5)$$

Il est facile de voir la signification de f(M) pour la distribution réelle discontinue des masses moléculaires. En effet, soit m le poids moléculaire d'un chaînon. M sera égal à Nm, N étant le nombre de chaînons.

Faisons dM $= m$ dans la formule (5), dn est alors le nombre de chaînes de poids moléculaire M, soit f(M) m.

f(M) est donc égal, au facteur $1/m$ près, au nombre de chaînes de poids moléculaire M.

Revenons à la distribution continue. On aura d'après (1 a) :

$$S_p = \int_{M=0}^{\infty} M^p \frac{dn}{dM}\, dM = \int_{M=0}^{\infty} M^p f(M)\, dM \qquad (1\ b)$$

Nous allons donner l'expression de f(M) et des sommes S_p dans les deux cas particuliers qui seront utilisés par la suite comme distributions initiales.

a) *Fraction étroite à distribution uniforme entre* $M_0 - \frac{\varepsilon}{2}$ *et* $M_0 + \frac{\varepsilon}{2}$.

$$f(M) = \begin{cases} 0 \text{ pour } \begin{cases} M < M_0 - \frac{\varepsilon}{2} \\ M > M_0 + \frac{\varepsilon}{2} \end{cases} & (5\ a) \\ \frac{n}{\varepsilon} \text{ pour } M_0 - \frac{\varepsilon}{2} \leqslant M \leqslant M_0 + \frac{\varepsilon}{2} & \text{(Fig. 1)} \end{cases}$$

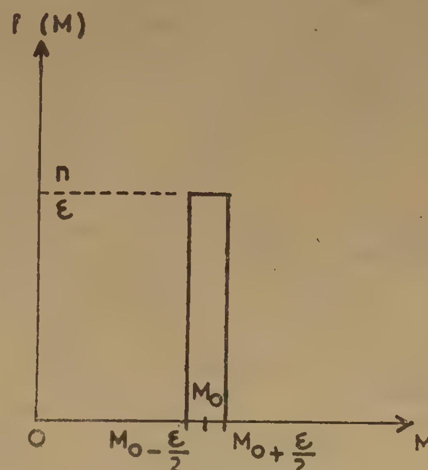


Fig. 1. — Courbe de distribution d'une fraction étroite de distribution uniforme.

Les sommes S_p se calculent d'après (1 *b*) :

$$\begin{cases} S_1 = M_0\, n \\ S_2 = (M_0^2 + \frac{\varepsilon^2}{12})\, n \\ S_3 = M_0\,(M_0^2 + \frac{\varepsilon^2}{4})\, n \\ S_{1+a} = M_0^{a-1}\,(M_0^2 + \frac{a(a+1)}{24}\,\varepsilon^2 + \ldots)\, n \end{cases} \quad (6\,a)$$

Les poids moléculaires moyens s'en déduisent d'après (2,) (3), (4) :

$$\overline{M_n} = M_0 \quad (3\,a)$$

$$\overline{M_\omega} = M_0 + \frac{\varepsilon^2}{12\,M_0} \quad (7\,a)$$

$$\overline{M_z} = M_0\,\frac{M_0^2 + \frac{\varepsilon^2}{4}}{M_0^2 + \frac{\varepsilon^2}{12}} \quad (4\,a)$$

$$\overline{M_a}^{\,a} = M_0^{\,a}\,(1 + \frac{a(a+1)}{24}\,\varepsilon^2 + \ldots) \quad (2\,a)$$

La largeur de la fraction peut être mesurée par la quantité :

$$\frac{\overline{M_\omega} - \overline{M_n}}{\overline{M_n}} = \frac{\varepsilon^2}{12\,M_0^2} \quad (8\,a)$$

Cette quantité se réduit à 0 pour une fraction uniforme ($\varepsilon = 0$).

b) *Polymère non fractionné.*

Nous admettrons qu'un polymère formé en solution présente la distribution suivante donnée par SCHULZ [16], puis KUNST et MAGAT [17] :

$$n_i = \frac{n\,m}{\overline{M_n}\,\exp\left(\frac{M_i}{\overline{M_n}}\right)}$$

où n, n_i, m, M_i, $\overline{M_n}$ ont les mêmes significations que plus haut.

La distribution continue équivalente est :

$$f(M) = \frac{n_i}{m} = \frac{n}{\overline{M_n}\,\exp\left(\frac{M}{\overline{M_n}}\right)} \quad (5\,b)$$

(Fig. 2.)

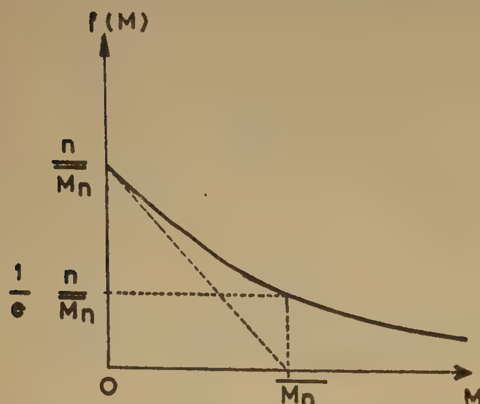


Fig. 2. — Courbe de distribution d'un polymère non fractionnée en solution.

Les sommes S_p sont d'après (1 *b*) :

$$\begin{cases} S_1 = \overline{M_n}\, n \\ S_2 = 2\, \overline{M_n}^2\, n \\ S_3 = 6\, \overline{M_n}^3\, n \\ S_{1+a} = \Gamma\,(a+2)\, \overline{M_n}^{1+a}\, n \end{cases} \quad (6\,b)$$

où la fonction $\Gamma\,(p) = \int_0^\infty e^{-x}\,x^{p-1}\,dx$ est la généralisation de la factorielle $(p-1)\,!$.

Les poids moléculaires moyens sont d'après (2) (3), (4) :

$$\overline{M_n} \quad (3\,b)$$

$$\overline{M_\omega} = 2\,\overline{M_n} \quad (7\,b)$$

$$\overline{M_z} = 3\,\overline{M_n} \quad (4\,b)$$

$$\overline{M_a} = \Gamma\,(a+2)\,\overline{M_n}^{\,a} \quad (2\,b)$$

La largeur de cette distribution est :

$$\frac{\overline{M_\omega} - \overline{M_n}}{\overline{M_n}} = 1 \quad (8\,b)$$

3. Effet des coupures intervenant pendant un intervalle de temps δt petit.

Considérons une distribution initiale définie par $f(M)$, d'où n_0, $(S_1)_0$, $(S_2)_0$, ..., $(S_p)_0$.

Après un temps t, soit u le nombre de coupures par unité de volume ; u croît avec t, par exemple linéairement si la vitesse de la réaction de dégradation est constante.

Nous allons chercher ce que deviennent les sommes S_p en fonction de u, et pour cela nous allons d'abord déterminer leur variation pendant un intervalle de temps infiniment petit δt.

Soit δu le nombre de coupures pendant l'intervalle de temps δt.

a) *Variation du nombre de chaînes de poids moléculaire compris entre M et M + dM.*

Soit toujours dn le nombre de moles par unité de volume ayant un poids moléculaire compris entre M et M + dM.

Le nombre de liaisons contenues dans ces chaînes sera $M/m\,dn$ (*).

Le nombre total de liaisons par unité de volume sera :

$$\int_{M=0}^{\infty} \frac{M}{m}\,dn = \frac{S_1}{m}$$

Par conséquent, δu étant le nombre total de coupures pendant le temps δt, le nombre de coupures affectant les chaînes de l'intervalle M — M + dM sera d'après l'hypothèse de l'attaque équiprobable de chaque liaison :

(*) L'écart d'une unité entre le nombre de chaînons et le nombre de liaisons est négligeable. L'erreur est de l'ordre de l'inverse carré du nombre moyen de chaînons.

$$\delta u \frac{\frac{M}{m} dn}{\frac{S_1}{m}} = \delta u \frac{M\ dn}{S_1} = \delta u \frac{M\ f(M)\ dM}{S_1}$$

Le nombre de chaînes apparaissant dans l'intervalle M — M + dM pendant le même intervalle de temps est :

α) à partir de chaînes de l'intervalle M' — M' + dM' (M' > M) :

$$\delta u \frac{M'\ dn'}{S_1} \cdot 2 \frac{dM}{M'}$$

puisque chaque chaîne coupée en donne deux dont chacune a la probabilité dM/M' d'être dans l'intervalle M — M + dM ;

β) au total :

$$\delta u. \frac{2\ dM}{S_1} \int_M^{\infty} \frac{dn'}{dM'} dM' = \delta u. \frac{2\ dM}{S_1} \int_M^{\infty} f(M')\ dM'$$

La variation de dn est donc :

$$\delta (dn) = -\delta u. \frac{M\ f(M)\ dM}{S_1} + \delta u. \frac{2\ dM}{S_1} \int_M^{\infty} f(M')\ dM' \quad (9)$$

La variation de $f(M) = dn/dM$ est :

$$\delta f(M) = \frac{\delta u}{S_1} \left(- M\ f(M) + 2 \int_M^{\infty} f(M')\ dM'\right) \quad (10)$$

On en déduit les variations des sommes n, S_1, S_2, ..., S_p, d'après les équations (9) et (1 b).

b) *Variations de n, S_1, S_2, ..., S_p.*

$$\left\{\begin{aligned}
\delta n &= \frac{\delta u}{S_1}\left(-\int_0^{\infty} M f(M)\, dM + 2\int_0^{\infty} dM \int_M^{\infty} f(M')\, dM'\right)\\
\delta S_1 &= \frac{\delta u}{S_1}\left(-\int_0^{\infty} M^2 f(M)\ dM + 2\int_0^{\infty} M\ dM \int_M^{\infty} f(M')\ dM'\right)\\
\delta S_2 &= \frac{\delta u}{S_1}\left(-\int_0^{\infty} M^3 f(M)\ dM + 2\int_0^{\infty} M^2\ dM \int_M^{\infty} f(M')\ dM'\right) \quad (11)\\
&\dots\dots\dots\dots\\
\delta S_p &= \frac{\delta u}{S_1}\left(-\int_0^{\infty} M^{p+1} f(M)\ dM + 2\int_0^{\infty} M^p\ dM \int_M^{\infty} f(M')\ dM'\right)
\end{aligned}\right.$$

Poursuivons le calcul dans le cas général de δS_p.

Le premier terme, $\int_0^{\infty} M_{p+1}\ f(M)\ dM$, est donné immédiatement : c'est S_{p+1}.

Le deuxième terme, $\int_0^{\infty} M^p\, dM \int_M^{\infty} f(M')\ dM'$, soit I_p, demande un calcul plus compliqué qui est donné dans l'annexe I. On trouve :

$$I_p = \frac{S_{p+1}}{p+1}$$

D'où :

$$\delta S_p = \frac{\delta u}{S_1}\left(- S_{p+1} + 2 \frac{S_{p+1}}{p+1}\right)$$

ou :

$$\boxed{\delta S_p = - \delta u \frac{p-1}{p+1} \frac{S_{p+1}}{S_1}} \quad (12)$$

Faisons, en particulier, $p = 0, 1, 2$:

$$\left\{\begin{aligned}
\delta n &= \delta u\\
\delta S_1 &= 0\\
\delta S_2 &= -\frac{S_3}{3\ S_1} \delta u
\end{aligned}\right. \quad (13)$$

Les deux premières équations (13) pouvaient se déduire directement des hypothèses.

4. Effet des coupures produites pendant un temps fini, l'état initial étant une fraction homogène parfaite. Calcul de n, S_1, S_2, ..., S_p, (p entier).

a) *Etat initial.*

Pour une fraction idéale parfaitement homogène, les équations (6 a) se réduisent, en faisant $\varepsilon = 0$, à :

$$\left\{\begin{aligned}
n &= n_0\\
S_1 &= n_0\ M_0\\
S_2 &= n_0\ M_0^2\\
&\dots\dots\\
S_p &= n_0\ M_0^p
\end{aligned}\right. \quad (6\ a')$$

b) *Valeurs au temps t, après u coupures.*

Nous allons intégrer les équations (13) et (12) en tenant compte de l'état initial.

α) *Nombre total de chaînes n.*

$\delta n = \delta u$, donc :

$$\boxed{n = n_0 + u}$$, résultat évident *a priori* (14)

β) *Somme S_1.*

$\delta S_1 = 0$, donc :

$$\boxed{S_1 = n_0\ M_0}$$, résultat également évident (15)

γ) *Sommes S_2, S_3, ..., S_p (p entier).*

D'après l'équation (12), on a les relations :

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\frac{\delta S_2}{\delta u} = -\frac{1}{3}\frac{S_3}{S_1} = -\frac{1}{3}\frac{S_3}{n_0 M_0} \\
&\frac{\delta S_3}{\delta u} = -\frac{2}{4}\frac{S_4}{S_1} = -\frac{2}{4}\frac{S_4}{n_0 M_0} \qquad (16)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{\delta S_p}{\delta u} = -\frac{p-1}{p+1}\frac{S_{p+1}}{S_1} = -\frac{p-1}{p+1}\frac{S_{p+1}}{n_0 M_0}
\end{aligned}
\right.
$$

On peut en déduire les dérivées successives de S_2 :

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\frac{dS_2}{du} = -\frac{1}{3}\frac{1}{n_0 M_0} S_3 \\
&\frac{d^2S_2}{du^2} = \frac{1}{3}\frac{1}{n_0 M_0} \cdot \frac{2}{4}\frac{1}{n_0 M_0} S_4 \qquad (17)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&\frac{d^p S_2}{du^p} = (-1)^p \frac{2.\ p!}{(p+2)!}\frac{1}{n_0^p M_0^p} S_{p+2}
\end{aligned}
\right.
$$

Calculons les valeurs que prennent ces dérivées pour $t = 0$, $u = 0$ [cf. équations (6 a')] :

$$
\left\{
\begin{aligned}
&\left(\frac{dS_2}{du}\right)_0 = -2\frac{1!}{3!} M_0^2 \\
&\left(\frac{d^2 S_2}{du^2}\right)_0 = 2\frac{2!}{4!}\frac{M_0^2}{n_0} \qquad (18)\\
&\ldots\ldots\ldots \\
&\left(\frac{d^p S_2}{du^p}\right)_0 = (-1)^p\, 2\frac{p!}{(p+2)!}\frac{M_0^2}{n_0^{p-1}}
\end{aligned}
\right.
$$

D'où le développement de S_2 en série de MAC-LAURIN :

$$
S_2 = 2\, n_0\, M_0^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3!}\frac{u}{n_0} + \frac{1}{4!}\left(\frac{u}{n_0}\right)^2 + \ldots + (-1)^p \cdot \frac{1}{(p+2)!}\left(\frac{u}{n_0}\right)^p + \ldots\right)
$$

On remarque que :

$$
\frac{S_2}{2\, n_0\, M_0^2} \cdot \left(\frac{u}{n_0}\right)^2 = \frac{1}{2!}\left(\frac{u}{n_0}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(\frac{u}{n_0}\right)^3 + \ldots + (-1)^{p+2}\frac{1}{(p+2)!}\left(\frac{u}{n_0}\right)^{p+2} + \ldots
$$

C'est le développement en série d'une exponentielle, privé de ses deux premiers termes :

$$
\frac{S_2}{2\, n_0\, M_0^2} \cdot \left(\frac{u}{n_0}\right)^2 = e^{-\frac{u}{n_0}} - 1 + \frac{u}{n_0}
$$

$$
\boxed{S_2 = 2\, n_0\, M_0^2 \left[\left(\frac{n_0}{u}\right)^2 \cdot e^{-\frac{u}{n_0}} + \frac{n_0}{u} - \left(\frac{n_0}{u}\right)^2\right] \qquad (19)}
$$

S_2 ne dépend que de la variable :

$$
\frac{u}{n_0} = x \qquad (20)
$$

x est le nombre de coupures par chaîne initiale. En fonction de x, l'expression de S_2 devient :

$$
\boxed{S_2 = 2\, n_0\, M_0^2 \left(\frac{e^{-x}}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) \qquad (19\ a)}
$$

On en tire d'après (16) :

$$
S_3 = -3\, n_0\, M_0 \frac{dS_2}{du}
$$

ou :

$$
\boxed{S_3 = 6\, n_0\, M_0^3 \left[\left(\frac{n_0^2}{u^2} + \frac{2\, n_0^3}{u^3}\right) e^{-\frac{u}{n_0}} + \frac{n_0^2}{u^2} - \frac{2\, n_0^3}{u^3}\right] \qquad (21)}
$$

ou :

$$
\boxed{S_3 = 6\, n_0\, M_0^3 \left[\left(\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x^3}\right) e^{-x} + \frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3}\right] \qquad (21\ a)}
$$

On en déduit les valeurs des grandeurs expérimentales $\overline{M_n}$, $\overline{M_\omega}$, $\overline{M_z}$:

$\overline{M_n} = \dfrac{S_1}{n}$ devient d'après (14) et (15) :

$$
\boxed{\overline{M_n} = \frac{M_0}{1 + x} \qquad (22)}
$$

$\overline{M_\omega} = \dfrac{S_2}{S_1}$ devient d'après (15) et (19 a) :

$$
\boxed{\overline{M_\omega} = 2\, M_0 \left(\frac{e^{-x}}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) \qquad (23)}
$$

Cette expression a déjà été donnée par SAKURADA et OKAMURA [13].

$\overline{M_z} = \dfrac{S_3}{S_2}$ devient d'après (19 a) et (21 a) :

$$
\boxed{\overline{M_z} = 3\, M_0 \left(-\frac{2}{x} + \frac{1}{1 - \dfrac{x}{1 - e^{-x}}}\right) \qquad (24)}
$$

5. Calcul des S_{1+a} (quand a n'est pas entier) et du poids moléculaire moyen viscosimétrique $\overline{M}_a$, l'état initial étant une fraction homogène parfaite.

Nous avons vu que l'indice limite de viscosité était donné par la formule :

$$[\eta] = k\,\overline{M}_a^{\,a} = k\,\frac{S_{a+1}}{S_1} \qquad (2)$$

Nous admettrons que le coefficient a ne varie pas au cours de la dégradation. Les résultats obtenus pour les diverses valeurs de a montreront le domaine de validité de cette hypothèse.

La somme S_{1+a} s'obtient par la même méthode que S_2 (§ 4). Les détails du calcul sont donnés dans l'annexe II. On trouve les deux formes équivalentes :

$$S_{1+a} = a\,(1+a)\,n_0\,M_0^{1+a}\left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\,x^{a-1}\,dx\right) \qquad (25)$$

ou :

$$S_{1+a} = (1+a)\,n_0\,M_0^{1+a}\left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\,x^{a}\,dx\right) \qquad (25\,a)$$

On en tire d'après (2) :

$$\overline{M}_a^{\,a} = a\,(1+a)\,M_0^{\,a}\left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\,x^{a-1}\,dx\right) \qquad (26)$$

ou :

$$\overline{M}_a^{\,a} = (1+a)\,M_0^{\,a}\left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\,x^{a}\,dx\right) \qquad (26\,a)$$

On en déduit la valeur relative de l'indice limite de viscosité :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]\ \text{initial}} = \frac{\overline{M}_a^{\,a}}{M_0^{\,a}}, \text{ qui ne dépend que de } x \text{ et } a. \qquad (27)$$

6. Effet des coupures produites pendant un temps fini, l'état initial étant une solution de polymère non fractionné. Calcul de n, S_1, S_2, S_3, S_{1+a}, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_\omega$, $\overline{M}_z$, $\overline{M}_a^{\,a}$.

La méthode utilisée dans ce paragraphe est identique à celle des paragraphes 4 et 5.

La distribution initiale est cette fois celle d'un polymère non fractionné formé en solution.

Les sommes S_p ont été calculées au paragraphe 2 [équations (6 *b*)].

Les relations différentielles du paragraphe 3 sont évidemment conservées.

Après un nombre total de coupures égal à u, le nombre total de chaînes n et la somme S_1 prennent toujours les valeurs :

$$n = n_0 + u \qquad (14)$$

$$S_1 = n_0\,(\overline{M}_n)_0 \qquad (15)$$

Dans le calcul de S_2, les équations (16) et (17) sont conservées. Les équations (18) deviennent d'après (6 *b*) :

$$\left\{\begin{array}{l}
\left(\dfrac{d\,S_2}{du}\right)_0 = -2\,\dfrac{1}{3!}\,(\overline{M}_n)_0^2\,.\,3!\\[2ex]
\left(\dfrac{d^2\,S_2}{du^2}\right)_0 = 2\,\dfrac{2!}{4!}\,\dfrac{(\overline{M}_n)_0^2}{n_0}\,.\,4!\\[2ex]
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\[1ex]
\left(\dfrac{d^p\,S_2}{du^p}\right)_0 = (-1)^p\,2\,\dfrac{p!}{(p+2)!}\,\dfrac{(\overline{M}_n)_0^2}{n_0^{\,p-1}}\,.\,(p+2)!
\end{array}\right. \qquad (28)$$

D'où le développement de S_2 :

$$S_2 = 2\,n_0\,(\overline{M}_n)_0^2\left(1 - \frac{u}{n_0} + \frac{u^2}{n_0^2} + \ldots + (-1)^p\left(\frac{u}{n_0}\right)^p + \ldots\right)$$

$$= \frac{2\,n_0\,(\overline{M}_n)_0^2}{1 + \dfrac{u}{n_0}}$$

$$S_2 = \frac{2\,n_0\,(\overline{M}_n)_0^2}{1+x} \qquad (29)$$

On en tire d'après (16) :

$$S_3 = \frac{6\,n_0\,(\overline{M}_n)_0^3}{(1+x)^2} \qquad (30)$$

On en déduit, d'après les équations (2), (3), (4) :

$$\overline{M}_n = \frac{(\overline{M}_n)_0}{1+x}, \quad \overline{M}_\omega = \frac{2(\overline{M}_n)_0}{1+x}, \quad \overline{M}_z = \frac{3\,(\overline{M}_n)_0}{1+x} \qquad (31)$$

Le calcul de S_{1+a} et $\overline{M}_a^{\,a}$ est donné dans l'annexe III. On trouve :

$$S_{1+a} = \frac{n_0\,(\overline{M}_n)_0^{\,1+a}\,\Gamma\,(a+2)}{(1+x)^a} \qquad (32)$$

$\Gamma\,(a+2)$ a la même signification qu'au paragr. 2 [équation (2 *b*)].

On en déduit, d'après (2) :

$$\overline{M_a}^a = \frac{\overline{(M_n)_0}^a \; \Gamma(a + 2)}{(1 + x)^a} \quad (*) \qquad (33)$$

La valeur relative de l'indice limite de viscosité $[\eta]$ aura donc l'expression très simple :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]\ \text{initial}} = \frac{1}{(1 + x)^a} \qquad (34)$$

7. Résultats numériques. Graphiques.

Les valeurs de $\dfrac{[\eta]}{[\eta]\ \text{initial}} = \dfrac{\overline{M_a}^a}{M_0^a}$ sont donnée pour $a = 0{,}5$, 2/3, 1, et pour des valeurs de x allant de 0,01 à 1.000, dans le tableau I (distribution initiale homogène) (**).

TABLEAU I

x	$y = \dfrac{[\eta]}{[\eta]_i} = \dfrac{\overline{M_a}^a}{M_0^a}$ $a = 0{,}5$	$a = 2/3$	$a = 1$
0	1	1	1
x petit	$1 - \dfrac{x}{5} + \dfrac{3}{70}x^2 + \dots$	$1 - \dfrac{x}{4} + \dfrac{5}{88}x^2 + \dots$	$1 - \dfrac{x}{3} + \dfrac{1}{12}x^2 + \dots$
0,01	0,9980	0,9975	0,9967
0,05	0,9901	0,9876	0,9835
0,1	0,9804	0,9756	0,9675
0,15	0,971	0,9638	0,9516
0,2	0,962	0,952	0,9365
0,25	—	—	—
0,3	0,945	0,930	0,9071
0,35	—	—	—
0,4	0,928	0,908	0,8790
0,45	—	0,897	—
0,5	0,910	0,886	—
0,55	—	0,876	—
0,6	0,892	0,866	0,820
0,65	—	0,857	—
0,7	0,877	0,848	
0,8	0,862	0,829	0,774
0,9	0,850	0,814	
1	0,835	0,798	0,736
2	0,724	0,664	0,567
5	0,534	0,449	0,320
10	0,400	0,314	0,18
20	0,290	0,197	0,095
50	0,186	0,1091	0,0392
100	0,132	0,0690	0,0198
200	0,0939	0,0439	0,00995
500	0,0595	0,0240	0,003992
1.000	0,0420	0,01505	0,001998
x grand	$\dfrac{3}{4}\sqrt{\dfrac{\pi}{x}}$	$\dfrac{1{,}505}{x^{2/3}}$	$\dfrac{2}{x}$

Indice limite de viscosité en fonction du nombre de coupures par chaîne initiale (distribution initiale homogène).

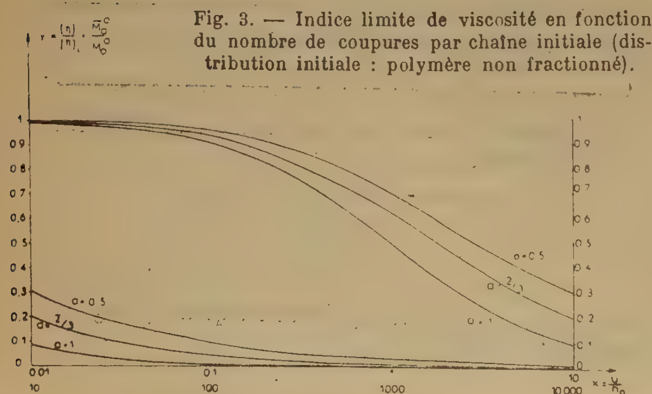


Fig. 3. — Indice limite de viscosité en fonction du nombre de coupures par chaîne initiale (distribution initiale : polymère non fractionné).

La figure 3 donne les courbes correspondantes dans le cas où la distribution initiale est celle d'un polymère non fractionné. Elles permettent de déterminer x, d'où le nombre de coupures $u = n_0 x$, à partir de la mesure de $\dfrac{[\eta]}{[\eta]\ \text{initial}}$.

(*) Des résultats identiques à ceux des équations (31) et (33) ont été obtenus par la méthode statistique dans un travail de WATSON (W.F.) qui vient de paraître dans les *Trans. Faraday Soc.* (nov. 1953), **49**, 1369.

(**) Pour $a = 2/3$, les valeurs de $\int_0^x e^{-x} x^a\, dx$ ont été obtenues par intégration graphique. Des valeurs précises de cette fonction (fonction Γ incomplète) se trouvent dans les tables de PEARSON (18).

8. Application expérimentale.

Nous avons choisi comme exemple la dégradation par les rayons γ de polystyrolène fractionné, en solution dans le chloroforme. Le polystyrolène était un échantillon commercial de poids moléculaire moyen de quelques 100.000, que nous avons fractionné par précipitation au méthanol de la solution benzénique.

L'appareil de mesure utilisé est celui qu'ont décrit WALL et MAGAT ([5]). Il permet la détermination précise de la viscosité de la solution pour une concentration constante que nous avons prise de 1 ou 2.10^{-2} g./cm³.

Nous avons cherché une loi simple pour passer de la viscosité η de la solution à l'indice limite de viscosité $[\eta]$. Nous avons vérifié que les fractions du polymère utilisé et leurs produits de dégradation suivaient la loi donnée par HUGGINS ([19]) :

$$\frac{\mathrm{Ln}\,\frac{\eta}{\eta_0}}{c} = [\eta] - b\,[\eta]^2 c, \quad \text{avec } b \simeq 0{,}1$$

On aura donc :

$$\frac{\overline{M}_a^{\,a}}{M_0^{\,a}} = \frac{[\eta]}{[\eta]\ \text{initial}} = \frac{1 - \sqrt{1 - 4\,b\,\mathrm{Ln}\,\eta/\eta_0}}{(1 - \sqrt{1 - 4\,b\,\mathrm{Ln}\,\eta/\eta_0})_{\text{initial}}}$$

On en déduit x à l'aide des courbes de la figure 3.

La variation de x, nombre de coupures par chaîne initiale, en fonction du temps, sera étudiée dans un prochain article.

L'auteur tient à remercier M. le Professeur BAUER qui a dirigé ce travail, ainsi que M. MAGAT et M. CHAPIRO qui ont bien voulu lui apporter leurs suggestions et leurs critiques.

Annexe I. — Calcul de l'intégrale :

$$I_p = \int_0^\infty M^p\, dM \int_M^\infty f(M')\, dM'.$$

I_p est l'intégrale de surface de la quantité $M^p f(M')$, étendue au domaine hachuré (fig. 4).

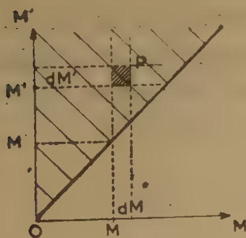


Fig. 4.

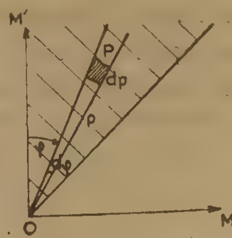


Fig. 5.

Partageons différemment cette aire en prenant comme paramètres le rayon vecteur OP = ρ et l'angle (OM', OP) = φ (fig. 5).

L'intégrale devient :

$$I_p = \int_0^{\frac{\pi}{4}} \int_0^\infty d\rho\,.\,\rho\, d\varphi\,.\,(\rho \sin\varphi)^p\,.\,f(\rho\cos\varphi)$$

$$= \int_0^{\frac{\pi}{4}} d\varphi \int_0^\infty \rho\,(\rho\sin\varphi)^p\, f(\rho\cos\varphi)\, d\rho$$

Pour calculer la 2ᵉ intégrale, posons $\rho\cos\varphi = z$.

$$I_p = \int_0^{\frac{\pi}{4}} d\varphi\,.\int_0^\infty \frac{z}{\cos\varphi}\,.\,(z\ \mathrm{tg}\,\varphi)^p\,.\,f(z)\,\frac{dz}{\cos\varphi}$$

$$= \int_0^{\frac{\pi}{4}} d\varphi\,\frac{\mathrm{tg}^p\,\varphi}{\cos^2\varphi}\int_0^\infty z^{p+1}\,.\,f(z)\,dz$$

La dernière intégrale est S_{p+1}.

La première devient, en posant :

$$\mathrm{tg}\,\varphi = \rho$$

$$\int_0^1 \rho^p\,d\rho = \left(\frac{\rho^{p+1}}{p+1}\right)_0^1 = \frac{1}{p+1}$$

d'où :

$$I_p = \frac{S_{p+1}}{p+1}$$

Annexe II. — Calcul de S_{1+a} (distribution initiale homogène).

Reprenons la formule (12) avec $p = 1 + a$, $2 + a$, ..., $p + a$:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dS_{1+a}}{du} &= -\frac{a}{2+a}\,\frac{S_{2+a}}{S_1} \\ \frac{dS_{2+a}}{du} &= -\frac{1+a}{3+a}\,\frac{S_{3+a}}{S_1} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dS_{p+a}}{du} &= -\frac{p-1+a}{p+1+a}\,\frac{S_{p+1}}{S_1} \end{aligned}\right. \qquad (36)$$

On en tire les dérivées successives de S_{1+a} :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dS_{1+a}}{du} &= -\frac{a}{2+a}\,\frac{S_{2+a}}{S_1} \\ \frac{d^2S_{1+a}}{du^2} &= \frac{a(1+a)}{(2+a)(3+a)}\,\frac{S_{3+a}}{S_1^{\,2}} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{d^p\,S_{2+a}}{du^p} &= (-1)^p\,\frac{a(1+a)\ldots(p-1+a)}{(2+a)(3+a)\ldots(p+1+a)}\,\frac{S_{p+1+a}}{S_1^{\,p}} \end{aligned}\right. \qquad (37)$$

Pour $t = 0$, $u = 0$, on a (équations (6 *a*) avec $\varepsilon = 0$) :

$$\left\{\begin{aligned} S_{1+a} &= n_0\, M_0^{\,1+a} \\ S_{2+a} &= n_0\, M_0^{\,2+a} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ S_{p+a} &= n_0\, M_0^{\,p+a}, \text{ d'où :} \end{aligned}\right. \qquad (38)$$

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{dS_{1+a}}{du}\right)_0 &= -\frac{a}{2+a}\, M_0^{\,1+a} \\ \left(\frac{d^2S_{1+a}}{du^2}\right)_0 &= \frac{a}{2+a}\,\frac{1+a}{3+a}\,\frac{1}{n_0}\, M_0^{\,1+a} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \left(\frac{d^pS_{1+a}}{du^p}\right)_0 &= (-1)^p\,\frac{a(1+a)\ldots(p-1+a)}{(2+a)(3+a)\ldots(p+1+a)} \\ &\qquad \frac{1}{n_0^{\,p-1}}\, M_0^{\,1+a} \end{aligned}\right. \qquad (39)$$

On a donc le développement en série de Mac-Laurin de S_{1+a} :

$$S_{1+a} = n_0\, M_0^{\,1+a}\left(1 - \frac{a}{2+a}\,\frac{u}{n_0} + \frac{a(1+a)}{2!\,(2+a)(3+a)}\,\frac{u^2}{n_0^{\,2}} - \ldots + (-1)^p\,\frac{a(1+a)\ldots(p-1+a)}{p!\,(2+a)(3+a)\ldots(p-1+a)}\left(\frac{u}{n_0}\right)^p + \ldots\right) \qquad (40)$$

Posons comme précédemment [équation (20)] :

$$\frac{u}{n_0} = x$$

On a alors :

$$S_{1+a} = a(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(\frac{1}{a\,(1+a)} - \frac{1}{(1+a)(2+a)}\, x + \frac{1}{2!\,(2+a)(3+a)}\, x^2 - \ldots + (-1)^p\,\frac{1}{p!\,(p+a)(p+1+a)}\, x^p + \ldots\right)$$

Cette série convergente peut être séparée en deux séries convergentes :

$$S_{1+a} = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{1+a}\right) - \left(\frac{1}{1+a} - \frac{1}{2+a}\right) x + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2+a} - \frac{1}{3+a}\right) x^2 - \ldots + \frac{(-1)^p}{p!}\left(\frac{1}{p+a} - \frac{1}{p+1+a}\right) . \, x^p + \ldots\right]$$

ou :

$$S_{1+a} = \Sigma + \Sigma', \qquad (41)$$

avec :

$$\Sigma = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(\frac{1}{a} - \frac{x}{1+a} + \frac{x^2}{2!\,(2+a)} + \ldots + (-1)^p\,\frac{x^p}{p!\,(p+a)} + \ldots\right)$$

$$\Sigma' = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(-\frac{1}{1+a} + \frac{x}{2+a} - \frac{x^2}{2!\,(3+a)} + \ldots - (-1)^{p-1}\,\frac{x^{p-1}}{(p-1)!\,(p+a)} + \ldots\right)$$

Il est visible que :

$$\Sigma' = \frac{d\,\Sigma}{dx}$$

Pour calculer Σ, remarquons que :

$$x^a\,\Sigma = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left[\frac{x^a}{a} - \frac{x^{1+a}}{1+a} + \frac{x^{2+a}}{2!\,(2+a)} + \ldots + (-1)^p\,\frac{x^{p+a}}{p!\,(p+a)} + \ldots\right] \qquad (42)$$

Le développement entre crochets est l'intégrale prise entre 0 et x du développement :

$$x^{a-1} - x^a + \frac{x^{a+1}}{2!} + \ldots + (-1)^p\,\frac{x^{p+a-1}}{p!} + \ldots$$

qu'on peut écrire :

$$x^{a-1}\left(1 - x + \frac{x^2}{2!} + \ldots + (-1)^p\,\frac{x^p}{p!} + \ldots\right)$$

c'est-à-dire :

$$x^{a-1}\, e^{-x}$$

Donc l'équation (42) s'écrit :

$$x^a\,\Sigma = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\int_0^x x^{a-1}\, e^{-x}\, dx$$

$$\Sigma = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\, x^{-a}\int_0^x x^{a-1}\, e^{-x}\, dx, \text{ et :}$$

$$\Sigma' = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(\frac{e^{-x}}{x} - \frac{a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\, x^{a-1}\, dx\right)$$

Donc, d'après (41) : (25)

$$\boxed{S_{1+a} = a\,(1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(\frac{e^{-x}}{x} + \frac{x-a}{x^{1+a}}\int_0^x e^{-x}\, x^{a-1}\, dx\right)}$$

ou en intégrant par parties $\int_0^x e^{-x}\, d\left(\frac{x^a}{a}\right)$:

$$\boxed{S_{1+a} = (1+a)\, n_0\, M_0^{\,1+a}\left(e^{-x} + \frac{x-a}{x^{a+1}}\int_0^x e^{-x}\, x^a\, dx\right) \qquad (25a)}$$

Annexe III.— Calcul de S_{1+a} (Distribution initiale : polymère non fractionné).

Ce calcul est analogue à celui de l'annexe II.

Les équations (36) et (37) sont toujours valables.

Les équations (38) donnant les valeurs initiales des sommes S'_p deviennent [cf. équations (6 *b*)] :

$$\left\{\begin{aligned} S_{1+a} &= \Gamma\,(a+2)\,(\overline{M}_n)_0^{\,1+a} \,.\, n_0 \\ S_{2+a} &= \Gamma\,(a+3)\,(\overline{M}_n)_0^{\,2+a} \,.\, n_0 \\ &\cdots\cdots\cdots \\ S_{p+a} &= \Gamma\,(a+p+1)\,(\overline{M}_n)_0^{\,p+a} \,.\, n_0 \end{aligned}\right. \qquad (38\,a)$$

Les équations (37), appliquées à l'état initial, deviennent, en tenant compte de l'identité $\Gamma(a+p) = (a+p-1)(a+p-2)\dots(a+2)\,\Gamma(a+2)$:

$$\left\{\begin{aligned}
&\left(\frac{d\,S_{1+a}}{du}\right)_0 = -a(\overline{M}_n)_0^{a+1}\,\Gamma(a+2)\\
&\left(\frac{d^2\,S_{1+a}}{du^2}\right)_0 = a(1+a)\,\frac{(\overline{M}_n)_0^{a+1}}{n_0}\,\Gamma(a+2)\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
&\left(\frac{d^p\,S_{1+a}}{du^p}\right)_0 = (-1)^p\,a(1+a)\dots(p-1+a)\\
&\qquad\qquad\frac{(\overline{M}_n)_0^{a+1}}{n_0^{p-1}}\,\Gamma(a+2)
\end{aligned}\right. \qquad (39\ a)$$

On en tire le développement en série de S_{1+a} :

$$S_{1+a} = n_0(\overline{M}_n)_0^{a+1}\,\Gamma(a+2)\left[1 - ax + a(a+1)\frac{x^2}{2} + \dots + (-1)^p\,a(a+1)\dots(a+p-1)\frac{x^p}{p!} + \dots\right]$$

Le développement entre crochets est celui de $\frac{1}{(1+x)^a}$. Donc :

$$S_{1+a} = \frac{n_0(\overline{M}_n)_0^{a+1}\,\Gamma(a+2)}{(1+x)^a} \qquad (32)$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) TAYLOR (B.), GREENSTEIN (J.-P.) et HOLLAENDER (A.). — *Arch. Biochem.* (1948), **16**, 19.

(2) LIMPEROS (G.) et MOSHER (W. A.). — *Amer. J. Roentgenol.* (1950), **63**, 681.

(3) BUTLER (J. A. V.) et SMITH (K. A.). — *J. chem. Soc.* (1950), n° 4, 3411.
BUTLER (J. A. V.) et CONWAY (B. E.). — *Ibid.* (1950), n° 4, 3418.
CONWAY (B. E.), GILBERT (L.) et BUTLER (J. A. V.). — *Ibid.* (1950), n° 4, 3421.
CONWAY (B. E.) et BUTLER (J. A. V.). — *Ibid.* (1952), n° 1, 834.

(4) ALEXANDER (P.) et FOX (M.). — *Nature* (1952), **170**, 1022 ; *J. Chim. phys.* (1953), **50**, n° 6, 415.

(5) WALL (L. A.) et MAGAT (M.). — *J. Chim. phys.* (1953), **50**, n° 5, 308.

(6) Voir par exemple d'ALELIO (G. F.), *Fundamental Principles of Polymerization*, New-York, John Wiley and Sons ; Londres, Chapman and Hall, 1952, p. 235.

(7) *Bull. Soc. chim. Fr.* (1952), n° 3-4, I-X.

(8) KUHN (W.). — *Ber.* (1930), **63**, 1503 ; *Zeits. f. phys. Chem.* (1932), **A 159**, 368.

(9) KLAGES (Fr.). — *Ibid.* (1932), **A 159**, 357.

(10) DURFEE (W. H.) et KERTESZ (Z. I.). — *J. amer. chem. Soc.* (1940), **62**, 1196.

(11) MARK (H.) et SIMHA (R.). — *Trans. Faraday Soc.* (1940), **36**, 611.

(12) MONTROLL (E. W.) et SIMHA (R.). — *J. chem. Phys.* (1940), **8**, 721.

(13) SAKURADA (I.) et OKAMURA (S.). — *Zeits. f. phys. Chem.* (1940), **A 187**, 289.

(14) SIMHA (R.). — *J. appl. Phys.* (1941), **12**, 569.

(15) JELLINEK (H. H. G.) et WHITE (G.). — *J. Polym. Sci.* (1951), **6**, n° 6, 745.

(16) SCHULZ (P. V.). — *Z. phys. Chem.* (1945), **B 30**, 379.

(17) KUNST (E.) et MAGAT (M.). — *C. R. Acad. Sci.* (1947), **225**, 499.

(18) PEARSON (K.). — *Tables of the incomplete Γ-Function*, édité par K. Pearson (H. M. Stationary Office), Londres, 1922 ; réédité par l'Office of Biometrika, University College, Londres, 1934.

(19) HUGGINS (M. L.). — *J. amer. chem. Soc.* (1942), **64**, 2716.

THÉORIE DE LA LOCALISABILITÉ DES CORPUSCULES

I. La notion de loge et la signification géométrique de la notion de couche dans le cortège électronique des atomes

par Raymond DAUDEL, Simone ODIOT et Hélène BRION
(Institut du Radium et Institut de Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité)

Manuscrit reçu le 24-12-53

SOMMAIRE

Par l'étude de la localisabilité des corpuscules d'un système on introduit la notion de loges. On montre sur l'exemple de l'hélium que l'on peut associer à chaque couche d'un atome un certain domaine d'espace. Ces domaines se décomposent eux-mêmes en domaines plus petits (ou loges), où il existe une grande probabilité de rencontrer un corpuscule et un seul de spin donné. On discute ici le cas de l'atome d'hélium.

Ces conceptions qui visualisent les données de la mécanique ondulatoire seront ultérieurement appliquées à l'étude des noyaux et de la liaison chimique.

INTRODUCTION

Introduite du point de vue énergétique la notion de couche n'est pas susceptible d'une définition rigoureuse car pour un état stationnaire seule l'énergie totale du système a un sens absolu.

Les niveaux énergétiques sur lesquels on imagine souvent placés les électrons ne peuvent être expérimentalement mesurés.

Quand on mesure, en effet, l'énergie d'une ionisation par exemple on ne détermine pas l'énergie d'un électron en particulier, mais la différence entre l'énergie d'un atome et l'énergie de l'ion correspondant ; et cette différence comprend l'énergie de réorganisation de tous les électrons pendant le départ de l'un d'eux.

Du point de vue théorique c'est la méthode du champ self consistent qui conduit à la moins mauvaise définition des niveaux énergétiques. Elle consiste à imaginer que l'action des électrons sur l'un d'entre eux peut être remplacée par celle d'un champ moyen. On peut alors définir les niveaux énergétiques d'un électron dans un tel champ et constituer ainsi un modèle d'atome.

Bien que ce modèle rencontre beaucoup de succès il n'est pas sans défauts car il fait jouer aux divers électrons des rôles particuliers.

On parle souvent d'électrons K, d'électrons L... etc., sans quelquefois se rendre compte qu'on se place alors en contradiction avec le principe d'indiscernabilité puisque d'après ce principe tous les électrons doivent en moyenne jouer exactement le même rôle dans l'atome et posséder, par exemple, même distance moyenne au noyau.

Pour corriger cette incorrection on introduit l'idée d'échange des électrons entre niveaux et peu à peu on substitue aux conceptions pures de la mécanique ondulatoire un modèle artificiel qui suggère facilement des idées fausses.

C'est pourquoi nous pensons utile d'exposer ici un point de vue à la fois plus proche des idées de base de cette mécanique et en même temps compatible avec des images.

La notion de loge d'ordre 1 (*) (1) :

Envisageons un système d'électrons par exemple. Découpons dans son espace un volume V et calculons la probabilité de rencontrer un électron et *un seul* de spin donné $\left(\text{soit} + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi} \text{ soit} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}\right)$ dans ce volume. Si le volume est très petit il sera souvent vide et cette probabilité sera faible. S'il est très grand il contiendra souvent plus d'un électron et ladite probabilité sera donc encore faible. Il y aura donc des volumes optima vis-à-vis de cette grandeur.

Admettons que le système soit dans un état à projection de spin bien définie. Soit p le nombre des électrons de spin $+ \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ par exemple.

Découpons l'espace en p volumes V_i connexes ne se recouvrant pas, recouvrant tout l'espace et tels que l'on puisse évaluer dans chacun d'eux la proba-

---

(*) On utilisera plus tard la notion de loge d'ordre n intervenant dans l'étude de la probabilité de rencontrer n électrons et n seulement d'un spin donné dans un certain volume d'espace.

bilité P_i de rencontrer un électron et un seul de spin $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Nous dirons que l'espace est découpé en loges d'ordre 1 et de caractère $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ vis-à-vis du système. La même définition s'applique évidemment au spin $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$.

La quantité : $\Omega = \sum_i P_i$

est supérieurement bornée par la valeur p.

Posons : $\eta = \frac{p-\Omega}{p}$

η est une quantité positive que nous appellerons le défaut de localisation du découpage. Nous dirons qu'un découpage est d'autant meilleur que η est petit.

L'ensemble des découpages en loges ainsi défini pour un système dans un état donné est très vaste. Dans la pratique nous nous contenterons le plus souvent de considérer des sous-ensembles en imposant au système de découpage des conditions supplémentaires s'inspirant par exemple des propriétés de symétrie du système.

Il deviendra alors souvent possible de trouver le (ou les) meilleur(s) découpage(s) d'un tel sous-ensemble, c'est-à-dire celui (ou ceux) qui correspond(ent) au minimum de η quand il existe.

Soit : $\Psi\ (x_1,\ \omega_1,\ x_2,\ \omega_2 \ldots\ x_j,\ \omega_j,\ldots\ x_n,\ \omega_n)$ la fonction d'onde décrivant l'état du système considéré où x_j note l'ensemble des coordonnées d'espace associées au j^{eme} électron. La probabilité P_i de trouver un électron et un seul de spin $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ dans la loge V_i est donnée par :

$$P_i = C_p^n \cdot p \int_{V_i} d\tau_1 \int_{\text{espace-}V_i} d\tau_2 \ldots d\tau_p \int_{\text{espace}} d\tau_{p+1} \ldots d\tau_n \int_{+1/2\frac{h}{2\pi}} d\omega_1 \ldots d\omega_p \int_{-1/2\frac{h}{2\pi}} d\omega_{p+1} \ldots d\omega_n [\Psi]^2$$

Application aux états excités de l'hélium :

A) Considérons le premier état excité triplet de l'hélium dans le cas où la projection du spin vaut $+\frac{h}{2\pi}$. On obtiendra un découpage de l'espace en loges de premier ordre et de caractère $+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ en découpant celui-ci en deux volumes connexes. La symétrie du problème conseille ici de partager l'espace, soit à l'aide d'un plan passant par le noyau de l'atome, soit à l'aide d'une sphère concentrique au noyau qui définit la loge V_1 intérieure à la sphère et la loge V_2 extérieure à la sphère.

Nous allons chercher :

1° quel est le rayon de la sphère donnant les meilleures loges correspondantes ;

2° comment se place le découpage plan par rapport au meilleur découpage sphérique.

Dans une loge V_i la probabilité P_i de rencontrer un électron et un seul s'écrit :

$$P_i = 2 \int_{V_i} d\tau_1 \int_{\text{Espace} - V_i} d\tau_2\, \Psi^2(x_1, x_2)$$

Adoptons pour représenter le premier état triplet de l'hélium la fonction proposée par HYLLERAAS ([2]) :

$$\Psi(r_1, r_2) = s\, e^{-z's}\, sh.\, ct$$

où r_1 et r_2 sont les rayons associés aux deux électrons et où :

$$s = \frac{r_1 + r_2}{a_0} \qquad t = \frac{r_1 - r_2}{a_0}$$

$$c = 0{,}825 \qquad z' = 1{,}374 \qquad a_0 = 0{,}53\ \text{Å}$$

On trouve aisément dans le cas du découpage plan :

$$P_1 = P_2 = 0{,}5$$

d'où :

$$\eta = \frac{2-1}{2} = 0{,}5$$

La probabilité de rencontrer un électron et un seul d'un côté du plan est donc 0,5 ce qui correspond à un assez fort défaut de localisation.

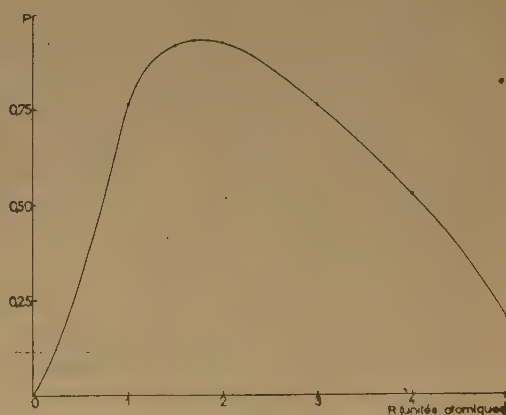


Fig. 1.

Envisageons alors le cas du découpage sphérique. Soit R le rayon de la sphère. On voit sans peine que la quantité η est une simple fonction de R et la valeur de R qui minimise η est le meilleur découpage en loges sphériques concentriques au noyau. La courbe de la figure 1 représente la variation de :

$$P = P_1 = P_2$$

avec R.

On voit que cette grandeur passe par un maximum valant environ 0,93 pour :

$$R = 1{,}7\ a_0$$

C'est, bien entendu, à ce moment que η est minimum et vaut :

$$\eta = \frac{2 - 2P}{2} = 0{,}07$$

Dans le cas du premier état excité de l'hélium la sphère de rayon $R = 1{,}7\ a_0$ correspond donc au meilleur découpage en loges sphériques et la probabilité de rencontrer un électron et un seul dans cette sphère atteint 93 %.

La probabilité de rencontrer un électron et un seul à l'extérieur de cette sphère vaut également 93 %.

Ce meilleur découpage sphérique est meilleur que le découpage plan.

B) Considérons maintenant l'état excité de l'hélium à projection de spin $+ \frac{h}{2\pi}$ et représentable par un terme atomique antisymétrisé $(2s)$ $(2p_z)$.

Ayant à nouveau à traiter un problème à deux électrons de même spin nous sommes encore conduits à définir deux loges.

Nous pouvons encore envisager le découpage plan et le découpage sphérique.

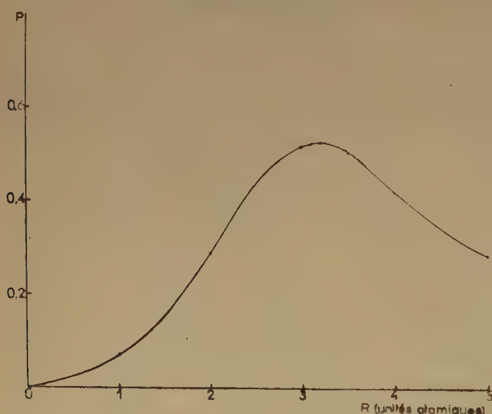


Fig. 2.

Adoptons des fonctions hydrogénoïdes avec :

$$Z_{eff} = 1{,}65$$

Il vient :

$$P = P_1 = P_2 = \int_V (2s)^2\, d\tau \int_{\text{espace-}V} (2p_z)^2\, d\tau + \int_V (2p_z)^2\, d\tau \int_{\text{espace-}V} (2s)^2\, d\tau - 2 \int_V (2s)\ (2p_z)\, d\tau \int_{\text{espace-}V} (2s)\ (2p_z)\, d\tau$$

En posant :

$$I_1 = \int_V (2s)^2\, d\tau\ ;\ I_2 = \int_V (2p_z)^2\, d\tau\ ;\ I_3 = \int_V (2p_z)\ (2s)\, d\tau$$

on obtient facilement :

$$P = I_1 + I_2 - 2\, I_1\, I_2 + 2\, I_3^2$$

en raison de l'orthonormalisation des fonctions hydrogénoïdes.

On trouve alors que le découpage par un plan passant par le noyau et perpendiculaire à l'axe des z correspond à :

$$P = P_1 = P_2 = 0{,}78 \qquad \eta = 0{,}22$$

La courbe de la figure 2 montre la variation avec R de $P = P_1 = P_2$ dans le cas du découpage sphérique.

Le maximum de P donc le minimum de η est obtenu pour :

$$R = 3{,}2\ a_0$$

P n'atteint alors que 0,52.

C'est donc ici le découpage plan qui est le meilleur.

CONCLUSION

Le premier état triplet étudié correspond classiquement à deux électrons appartenant à deux couches différentes : un électron K et un électron L.

Le meilleur découpage en loges partage alors l'espace à l'aide d'une sphère. On peut considérer que l'espace intérieur à la sphère correspond à la couche K et l'espace extérieur, à la couche L.

Il y a lieu de noter que le rayon de la sphère de séparation est peu différent de celui que l'on a obtenu en définissant les domaines associés aux couches à l'aide des minima de la densité radiale D (r) [3].

Le deuxième état triplet considéré correspond classiquement à deux électrons dans une même couche : la couche L.

Dans ce cas le meilleur découpage en loges n'est pas sphérique mais plan.

Supposons maintenant que nous soyons au contraire en face d'une fonction d'onde quelconque caractérisant un système à deux électrons de spin $+ \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$.

On peut rechercher quel est le meilleur des deux découpages en loges précités et conclure que les deux électrons sont dans la même couche si le découpage plan s'impose, dans deux couches différentes dans le cas contraire. Nous avons donc là une voie pour introduire la notion de couche quelle que soit la forme mathématique de la fonction d'onde, une voie notamment applicable à la fonction d'onde exacte,

et qui n'entraîne pas nécessairement l'attribution de nombres quantiques associés individuellement aux corpuscules du système.

On sent bien qu'il doit être possible en généralisant ce procédé d'associer à chaque couche d'un atome une certaine couronne sphérique et de découper ces couronnes en loges où se trouve être grande la probabilité de rencontrer un et un seul électron de spin donné.

Nous étudierons ultérieurement ce problème général et envisagerons également l'emploi de la notion de loge dans l'étude du noyau et celle de la nature de la liaison chimique.

BIBLIOGRAPHIE

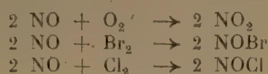
(1) R. Daudel. — *C. R.*, (1953), **237**, p. 601.
(2) E. A. Hylleraas. — *Z. F. Phys.* (1929), **54**, 347.
(3) H. Brion et S. Odiot. — *C. R.* (1953), **237**, p. 616.

SUR LA CINÉTIQUE ANORMALE DES RÉACTIONS DU BIOXYDE D'AZOTE

par CLAUDE FREJACQUES
(Laboratoire Central des Poudres)

Manuscrit reçu le 20-10-53

Le comportement chimique particulier de NO du fait de son électron dépareillé qui rapproche sa structure de celle d'un radical libre, est bien connu. Il ne semble pas, par contre, qu'on ait dégagé la raison des cinétiques anormales de nombreuses réactions dans lesquelles intervient NO, en particulier dans ces exemples classiques de réaction d'ordre 3 que sont :



$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$$
$$2\ NO + Br_2 \rightarrow 2\ NOBr$$
$$2\ NO + Cl_2 \rightarrow 2\ NOCl$$

L'explication réside dans l'application à ces réactions de la règle de conservation des spins de WIGNER qui interdit les réactions dont les surfaces d'énergie potentielle avant et après la transformation sont de multiplicité différente. Les règles de corrélation de WIGNER-WITMER permettent de rattacher la multiplicité des surfaces à celles des molécules de départ.

Le tableau suivant donne les corrélations usuelles pour une réaction A + B → AB* :

Etat de A	Etat de B	Multiplicité de la surf. résult.
singulet	singulet	singulet
doublet	doublet	
singulet	triplet	triplet
triplet	triplet	
doublet	singulet	doublet
doublet	triplet	

Or, NO est dans un état fondamental $^2\Pi$, alors que les états habituels des molécules non excitées sont des états singulets ou triplets.

Dans une réaction bimoléculaire du type NO + X, la multiplicité de la surface d'énergie potentielle initiale sera celle d'un doublet et ne pourra se composer avec la multiplicité singulet ou triplet de celle des produits finaux : on doit s'attendre à un facteur de transmission très faible pour ce type de réaction. C'est le cas que nous avons observé pour la réaction homogène bimoléculaire entre NO et NO_3H (1) ; le facteur de transmission est de 10^{5} environ. Au contraire, les réactions dans lesquelles NO intervient par deux molécules (au carré dans l'équation cinétique) sont possibles puisque la surface formée de deux doublets est un singulet.

Bien qu'un mécanisme trimoléculaire soit moins efficace que le mécanisme bimoléculaire correspondant d'un facteur 10^{3} environ, le chemin le plus économique pour les réactions citées plus haut est bien celui de la réaction d'ordre 3 (de complexe intermédiaire 2 NO + X) dont le coefficient de transmission est voisin de l'unité.

(*) C. FREJACQUES. — *C. R.* (1950), **232**, 2206.

BIBLIOGRAPHIE

Dictionnaire de chimie trilingue : français, allemand, anglais, par Jean Foucher et Fernand Billet. Préface du Professeur Pierre Jolibois, Baden-Baden (Allemagne). Edition de la Wervereis Gmb H., 5, Seelach, 1953. 21 × 15, 1360 pages. Relié : 4.500 francs. Dictionnaire où, en outre de la chimie pure, on donne le sens d'un grand nombre de termes employés dans la pratique courante de l'industrie chimique, spécialement dans le « génie chimique » et dans l'industrie du pétrole. Pour éviter toute indétermination, les auteurs rappellent, à côté du nom des substances chimiques, la formule développée. Le livre est formé de trois parties, où les noms sont classés par ordre alphabétique dans chacune des trois langues, avec leur traduction dans les deux autres, et deux ou trois synonymes s'il y a lieu. Un tableau de conversion des mesures termine cet ouvrage dont la présentation ne laisse rien à désirer.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1953, environ 120.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

ABONNEMENT ANNUEL (y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
Première partie (MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE L'INGÉNIEUR, SCIENCES DE LA TERRE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Deuxième partie (SCIENCES BIOLOGIQUES, INDUSTRIES ALIMENTAIRES, AGRICULTURE)	5.000 fr.	6.000 fr.
Troisième partie (PHILOSOPHIE) *trimestrielle*	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

Tirés à part

	France	*Etranger*
1re partie		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II. — ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1 125 fr.	1.375 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
2e partie		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — PHYTIATRIE ET PHYTOPHARMACIE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.
3e partie		
— SOCIOLOGIE	800 fr.	1.000 fr.

N. B. *Les abonnés aux* **tirés à part** *de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la* **table générale des auteurs,** *aux conditions suivantes :*

	France	*Etranger*
1re partie	500 fr.	600 fr.
2e partie	500 fr.	600 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1954

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	3 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France................ 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France................ 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V............ 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine,* Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes*............ 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes............ 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Les glandes endocrines rétro-cérébrales des Insectes............ 1.000 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL Th. : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée............ 1.000 frs
FRANÇON M. : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.) La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs

Colloques internationaux :

I.	Théorie des Images optiques	2.000 frs
II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géometrie différencielle	
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95
O. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 3-1954.
Dépôt légal 1er trimestre 1954. — N° 5480.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE — COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE — INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

Enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments

L'Enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments, organisé conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Institut National d'Hygiène comportera en 1954 deux sessions :

1re session : 26 mai - 3 juillet.

2e session : 20 octobre - 28 novembre.

Date limite pour les demandes d'inscription : 1re session : 1er mai ;
2e session : 1er octobre.

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs tant d'organismes d'état, de laboratoires universitaires que de laboratoires privé ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments ; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 heures de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie Physique, Applications industrielles.

b) Biologie, Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique, importante ; de plus l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est fixé à 24 ; quelques places sont réservées, en outre, à des auditeurs libres dispensés des travaux pratiques.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. GRINBERG - Fort de Châtillon - Fontenay-aux-Roses (Seine)
Tél. : ALEsia 57-92.

Les droits d'inscription s'élèvent à 25.000 francs. En sont exonérés, les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et les universitaires. L'exonération peut, en outre, être éventuellement accordée aux candidats qui en feront une demande justifiée.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....